



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE MÀSTER

**Màster en Enginyeria Química**

**VALORITZACIÓ DE L'AMONI PRESENT EN LES AIGÜES  
RESIDUALS URBANES MITJANÇANT ELECTRODIÀLISIS**



**Memòria i Annexos**

<b>Autor:</b>	MARC VALLE CEDER
<b>Director:</b>	JOSE LUÍS CORTINA PALLÁS
<b>Co-Director:</b>	XANEL VECINO BELLO
<b>Convocatòria:</b>	Maig 2018





## Resum

El tractament de les aigües residuals té per objectiu l'adequació de la qualitat de l'aigua als requisits establerts. Un dels contaminants que s'eliminen durant aquest procés és el nitrogen, que es pot trobar en forma amoniacal. Existeixen diferents alternatives per a la seva retirada, però poques per a la seva valorització. Actualment la investigació es centra en trobar una aplicació per a convertir aquest contaminant en un sub-producte a valor com fertilitzant o agronòmic. És per aquest motiu que s'estudia la viabilitat del procés de concentració mitjançant electrodiàlisi (ED) com a mètode de recuperació i valorització de l'amoni present en les aigües residuals urbanes provinents de les estacions de depuració d'aigües residuals (EDAR) per al seu ús final com a fertilitzant líquid. S'utilitza una planta pilot d'ED per a concentrar l'amoni present en les aigües tractades. Per la planta pilot d'ED circulen tres corrents, concentrat, diluït i elèctrode, que es mantenen separades i es poden concentrar gràcies a l'ús de membranes iòniques, separadors i l'aplicació d'una diferència de potencial. Els valors de concentració final de sal d'amoni assolits estan compresos entre el 11 % i el 17 % en massa i permeten considerar que aquest és un mètode vàlid per a l'obtenció de fertilitzants líquids. La planta ha funcionat en mode discontinu, usant com alimentació (corrent de diluït) una solució que anava disminuint la seva concentració en amoni a mesura que avançava el procés. S'espera que l'operació en mode continu, amb una alimentació a concentració d'amoni constant, permetria assolir un valor de concentració final de sal d'amoni del 17 % en massa o superior en tots els casos. S'analitza la influència de diferents variables com el tipus de sal ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), la concentració inicial de sal (5 % o 10 % en massa) i del tipus de membrana (PCCell o FUJIFILM) mitjançant la determinació del factor de concentració, rendiment faràdic, consum energètic i temps d'experiment per a cada cas. S'obtenen resultats de factor de concentració entre 147 % i 205 % per  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  al 5 % en massa respectivament utilitzant las membranes PCCell. S'observa que la concentració inicial i el tipus de sal són factors amb efectes significatius sobre el resultat final, mentre que la influència del tipus de membrana no és significativa. Finalment es realitza un experiment amb aigua real provinent de l'EDAR del Prat. Es comprova l'equivalència de resultants tractant aigua sintètica i aigua real, es confirma la viabilitat del procés d'ED per assolir les concentracions desitjades i la possibilitat d'introduir algunes millores per tal d'optimitzar aquest procés.

## Resumen

El tratamiento de las aguas residuales tiene por objetivo la adecuación de la calidad del agua a los requisitos establecidos. Uno de los contaminantes que se eliminan durante este proceso es el nitrógeno, que se puede encontrar en forma amoniacal. Existen diferentes alternativas para su eliminación, pero muy pocas para su potencial valorización. Actualmente la investigación se centra en encontrar una aplicación para convertir este contaminante en un sub-producto con valor fertilizante o agronómico. Es por este motivo que se estudia la viabilidad del proceso de concentración mediante electrodiálisis (ED) como método de recuperación y valorización del amonio presente en las aguas residuales urbanas que provienen de las estaciones de depuración de las aguas residuales (EDAR) para su uso final como fertilizante líquido. Se utiliza una planta piloto de ED (escala laboratorio) para concentrar el amonio presente en las aguas tratadas. Por el piloto de ED circulan tres corrientes diferenciadas, concentrado, diluido y electrodo, que se mantienen separadas y se pueden concentrar mediante el uso de membranas iónicas, espaciadores y la aplicación de una diferencia de potencial. Los valores de concentración final de sal de amonio alcanzados están comprendidos entre el 11 % y el 17 % en masa de sal de amonio y permiten considerar que éste es un método válido para la obtención de fertilizantes líquidos. El piloto ha funcionado en modo discontinuo, usando como alimentación (corriente de diluido) una solución en la que la concentración de amonio disminuye a medida que avanza el proceso. Se prevé que la operación en modo continuo, usando una alimentación a concentración de amonio constante, permitiría alcanzar unos valores de concentración final de sal de amonio del 17 % en masa o superiores. Se analiza la influencia de diferentes variables como la sal usada ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), la concentración inicial de sal (5 % o 10 % en masa) y el modelo de membrana (PCCell o FUJIFILM) mediante la determinación del factor de concentración, rendimiento farádico, consumo energético y tiempo de experimento para cada caso. Se obtienen resultados de factor de concentración entre 147 % y 205 % para  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  al 5 % en masa respectivamente usando las membranas PCCell. Se observa que la concentración inicial y la sal usada son factores con efectos significativos sobre el resultado final mientras que la influencia del modelo de membrana no es significativa. Finalmente se realiza un experimento con agua real proveniente de la EDAR del Prat. Se comprueba la equivalencia de los resultados obtenidos al tratar agua sintética y agua real, se confirma la viabilidad del proceso de ED para alcanzar las concentraciones deseadas y la posibilidad de introducir algunas mejoras para optimizar el proceso.

## Abstract

The aim of wastewater treatment is to improve water quality in order to meet established requirements. One of the targeted pollutants to be removed during this process is nitrogen, which can be found in ammoniacal form. There are different methods to remove it and nowadays research is focused on finding an application for this waste. For this reason, the process of concentration by means of electrodialysis (ED) is being considered as a method to recover and valorise the ammonium in urban wastewater coming from wastewater treatment plants (WWTP) for the application as liquid fertiliser. An electrodialysis plant is used for the concentration of the ammonium in the treated water. There are three streams in the ED pilot plant, concentrate, diluted and electrode, which are kept separated and can be concentrated by means of ionic membranes, spacers and the application of a potential difference. The values of final concentration achieved for the ammonium salt range from 11 % up to 17 % and let assume that this is a suitable method for obtaining liquid fertilisers. The ED plant has operated in batch mode, using a solution being continuously diluted as the feed solution. It is expected that the operation in continuous mode, with the feed solution at constant concentration, would allow reaching concentration values of ammonium salt higher than 17 % wt. The effect of variables as type of salt ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), salt concentration (5 % or 10 % wt.) and membrane model (PCCell o FUJIFILM) is analysed by means of the determination of the concentration factor, the faradic performance, energy consumption and experiment time for each case. The obtained results for concentration factor are 147 % and 205 % for  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  at 5 % wt. respectively using PCCell membranes. The statistical study concludes that initial salt concentration and salt type are factors with significant effect on final result while the membrane model influence is not significant. To conclude, an experiment using real water from “El Prat” WWTP is performed. The results equivalence between synthetic and real water experiments is checked, verifying process viability as a concentration method reaching the desired target and with the possibility of improve the process.

## Agraïments

En primer lloc voldria agrair al meu tutor, José Luis Cortina, i a les coordinadores, Xanel Vecino i Mònica Reig, l'oportunitat de poder realitzar el TFM al laboratori del grup d'investigació SETRI així com tota la orientació, ajuda i suport que m'han donat al llarg d'aquest període; la seva experiència i els seus consells han estat indispensables i han resultat molt valuosos.

Agrair també l'oportunitat que m'han ofert el MINECO, mitjançant el projecte Waste2Product (CTM2014-57302-R), i el govern de Catalunya, amb el projecte Project Ref. SGR2014-50-SETRI, que subvencionen la recerca d'aquest grup d'investigació en el que està englobat aquest projecte.

Així mateix, agrair a totes les persones amb qui he compartit estada al laboratori, que han fet que l'experiència fos molt més agradable i gratificant.

Finalment, agrair a la meva família per la seva paciència, ànims i suport.

## Glossari

Abreviació	Descripció
CE	Consum energètic
FC	Factor de concentració
ED	Electrodiàlisis
MA	Membranes aniòniques
MC	Membranes catiòniques
$\varphi$	Rendiment Faràdic
CI	Cromatografia iònica
SETRI	Grup d'investigació en "Tècniques de Separació y Tractament de Residus Industrials"
TFM	Treball de Final de Màster
PM	Pes molecular
Spacers	Separadors
EDAR	Estació de depuració d'aigües residuals
LLMC	Contactors de membranes líquid-líquid, <i>Liquid-Liquid Membrane Contactors</i> (en anglès)
Lumen	Cavitat tubular interior de la fibra del contactor de membranes, per on circula el corrent interior
Shell	Cavitat tubular exterior de la fibra del contactor de membranes, per on circula el corrent exterior
$[ ]_0$	Valor inicial
$[ ]_f$	Valor final
$\text{NH}_3$	Amoníac
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	Nitrat d'amoni
$\text{NH}_4^+$	Catió amoni
$\text{NO}_3^-$	Anió nitrat
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Dihidrogenfosfat d'amoni



$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	Anió dihidrogenfosfat
NaCl	Clorur de sodi
$\text{H}_2\text{O d}$	Aigua destil·lada
$\text{H}_2\text{O mili-Q}$	Aigua mili-Q
ECHA	European Chemicals Agency, en anglès
NITE	Japan National Institute of Technology and Evaluation, en anglès

# Índex

<b>RESUM</b>	<b>2</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>3</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>4</b>
<b>AGRAÏMENTS</b>	<b>5</b>
<b>GLOSSARI</b>	<b>6</b>
<b>1. PREFACI</b>	<b>10</b>
1.1. Origen del treball .....	10
1.2. Motivació .....	10
1.3. Requeriments previs.....	11
<b>2. INTRODUCCIÓ</b>	<b>13</b>
2.1. Objectius del treball.....	13
Generals.....	13
Específics.....	13
2.2. Abast del treball.....	13
<b>3. ESTAT DE L'ART</b>	<b>15</b>
3.1. Origen dels residus a tractar.....	15
3.2. Fertilitzants .....	16
3.3. Contactors de membranes líquid-líquid.....	16
3.4. Electrodiàlisis .....	18
3.5. Mecanismes de transport en electrodiàlisis .....	19
3.6. Membranes d'intercanvi iònic.....	19
3.7. Separadors .....	20
3.8. Cel·la elemental i cel·la d'electrodiàlisis.....	21
3.9. Elèctrodes .....	21
3.10. Revisió de l'Estat de l'Art .....	22
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>25</b>
4.1. Descripció i procediment.....	25
4.2. Electrodiàlisis amb aigua sintètica i amb aigua real.....	34
4.3. Disseny factorial d'experiments .....	34

<b>5. RESULTATS I DISCUSIÓ</b>	<b>36</b>
5.1. Electродиàlisis, aigua sintètica .....	36
5.2. Factor de concentració, FC .....	39
5.3. Factor de concentració, segons concentració inicial de sal, tipus de sal i membranes utilitzades .....	41
5.4. Temps d'experiment, segons concentració inicial de sal, tipus de sal i membranes utilitzades .....	44
5.5. Estudi estadístic del FC.....	46
5.6. Estudi estadístic del temps d'experiment .....	51
5.7. Consum energètic (CE) i rendiment faràdic ( $\varphi$ ).....	57
5.8. Electродиàlisis amb aigua real .....	61
5.9. Factor de concentració, FC .....	64
5.10. Temps d'experiment.....	65
5.11. Consum energètic (CE) i rendiment faràdic ( $\varphi$ ).....	66
<b>6. ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL</b>	<b>69</b>
6.1. Consum de recursos i generació de residus .....	69
6.2. Implantació industrial .....	70
<b>CONCLUSIONS</b>	<b>71</b>
<b>ANÀLISI ECONÒMIC</b>	<b>73</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>77</b>
<b>ANNEX A</b>	<b>82</b>

# 1. PREFACI

El tractament, recuperació i valorització dels residus industrials és un pas clau en el procés de transició vers una indústria sostenible i respectuosa amb el medi ambient. S'aconsegueix transformar un residu en un recurs, en una matèria primera per a un altre procés, es tanca el cicle, reduint l'impacte de l'activitat humana i l'ús de recursos naturals.

## 1.1. Origen del treball

El present Treball de Final de Màster (TFM) té l'origen en una des les línies d'investigació del grup de recerca de Tècniques de Separació i Tractament de Residus Industrials (SETRI) que forma part del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).

Aquest camp de recerca del SETRI està finançat pel MINECO, a través del projecte Waste2Product (CTM2014-57302-R), i pel govern de Catalunya, amb el projecte Project Ref. SGR2014-50-SETRI.

## 1.2. Motivació

Un dels majors problemes de la societat en general, i del model de producció industrial en particular, és la gran quantitat de recursos consumits i de residus generats degut al predomini del model lineal de producció i de consum. Aquest fet provoca una degradació accelerada dels recursos naturals i del medi ambient.

Un dels reptes més importants que afronta la enginyeria química és el de fer una transformació vers un model més eficient, sostenible i respectuós amb el medi ambient. Les línies d'investigació del grup de recerca del SETRI treballen amb aquest objectiu.

La separació i el tractament de residus permet la seva valorització i transformació en productes útils per a la indústria (1), tancant un cicle en un model de producció circular. Així permet l'estalvi de recursos naturals al mateix temps que s'evita l'abocament dels residus en el medi ambient.

El cas concret de la recuperació de l'amoníac present en les aigües residuals urbanes per al seu ús com a fertilitzant líquid és un bon exemple del procés de transformació comentat. Aquest component s'obté durant el tractament terciari de les estacions de depuració d'aigua residual urbana (EDAR) (2). La seva concentració inicial (en el corrent residual de les EDAR) es troba entre 1 i 3 g/L, superior als límits establerts per legislació. Aquest límits fixats per la directiva 91/271/CEE referent al tractament de les aigües residuals urbanes són molt estrictes, establint una concentració màxima entre 15 i 20 (mg

N total)/L segons el tipus i mida d'EDAR (3). Per aquest motiu cal procedir a la seva incorporació al medi mitjançant una etapa de separació. El procediment que s'imposa per aconseguir aquesta tasca és l'adsorció amb zeolites, del que resulta un corrent d'aigua lliure d'amoni i les zeolites amb l'amoni adsorbit en forma d'amoni. Un cop saturades, les zeolites es regeneren amb una solució aquosa, salmorres de NaOH, NaCl o NaOH/NaCl, que s'endú aquest amoni. Trobar una aplicació per a usar aquest corrent d'elució que conté l'amoni permetria eliminar un residu, reduint els costos de gestió, alhora que es podria reduir el consum de recursos naturals destinats a aconseguir la mateixa tasca mitjançant mètodes alternatius. L'aplicació que s'estudia és l'ús com a fertilitzant líquid. Per aconseguir aquest objectiu cal assolir, com a mínim, una concentració final de nitrogen total en el fertilitzant líquid entre 16 i 25 % en massa (4). El mètode plantejat consisteix en la combinació de dues tècniques avançades de separació amb membranes, els contactors de membranes líquid-líquid (LLMCs) i la electrodiàlisis (ED).

### **1.3. Requeriments previs**

Aquest projecte es focalitza en l'estudi del comportament de la planta d'ED. Com a requeriment previ s'assumeix que es pot obtenir un corrent d'aigua residual provinent de la EDAR i que ha estat preconcentrada mitjançant els LLMCs. Com a resultat d'aquest tractament amb els LLMCs s'obté un corrent amb sals d'amoni.

Per a realitzar els experiments es parteix de dos tipus d'aigua: aigua sintètica, simulant l'aigua real provinent del pretractament dels LLMCs, i aigua real.



## 2. INTRODUCCIÓ

### 2.1. Objectius del treball

#### Generals

L'objectiu general d'aquest treball és estudiar la viabilitat del procés de concentració i valorització de l'amoni, mitjançant electrodiàlisis (ED) com a procés de tractament de les aigües residuals que han estat prèviament preconcentrades amb els contactors de membranes líquid-líquid (LLMCs).

#### Específics

- Concentració de les sals d'amoni (nitrat d'amoni ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) i fosfat d'amoni ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )), de les mostres d'aigua tractades prèviament amb contactors de membranes líquid-líquid, mitjançant ED.
- Valorització de les sals d'amoni com a fertilitzant líquid en el camp agronòmic.

Per tal de determinar la viabilitat del procés es calculen diferents paràmetres que es defineixen dins els objectius específics:

- Càlcul del factor de concentració (FC) de les sals d'amoni.
- Càlcul del consum energètic del procés d'ED.
- Càlcul del rendiment faràdic del procés d'ED.
- Estudi de paràmetres òptims per obtenir una major concentració de la sal mitjançant ED:
  - Tipus de membrana: PCCell o FUJIFILM.
  - Sal d'amoni:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .
  - Concentració de les sals d'amoni: 5 i 10 %.
- Estudi estadístic de la significança dels resultats.

### 2.2. Abast del treball

Dins l'abast del treball s'inclou l'estudi de la viabilitat del procés de concentració i valorització de l'amoni de les aigües residuals mitjançant ED amb experiments a escala laboratori utilitzant mostres d'aigua sintètica i fent un primer anàlisi del comportament amb aigua real.

Dins de l'abast del projecte també s'inclou el càlcul dels diferents paràmetres que permeten avaluar el rendiment del procés d'ED; aquests són el factor de concentració (FC), el consum energètic (CE) i el

rendiment faràdic ( $\phi$ ). Addicionalment, també s'avaluarà el temps transcorregut per a realitzar cada experiment.

Amb aquestes dades es podrà donar recomanacions referent al tipus de membranes a usar. Així mateix, es farà un estudi estadístic dels resultats obtinguts per a poder determinar la significança dels factors que influeixen en el comportament (tipus de membrana, tipus de sal i concentració de sal).

No està dins l'abast d'aquest projecte la realització dels experiments corresponents als LLMCs tot i que s'utilitzaran els efluents obtinguts d'aquesta etapa prèvia com a mostres d'alimentació de l'experiment amb aigua real realitzat amb la planta d'ED.

Tampoc està dins l'abast d'aquest projecte l'anàlisi de paràmetres com la temperatura o el pH de la solució, ni la realització i l'estudi de l'experiència a escala pilot, operant el sistema en mode continu (obert) sense recirculació en el corrent de alimentació.



### 3. ESTAT DE L'ART

#### 3.1. Origen dels residus a tractar

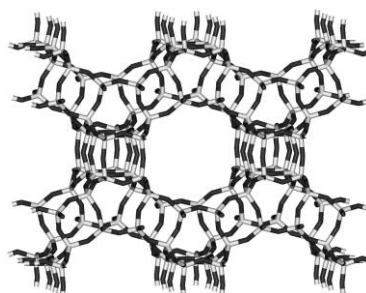
Les EDARs s'utilitzen per a tractar les aigües residuals d'origen urbà i industrial. Aquestes aigües residuals són sotmeses a un seguit de tractaments per tal d'aconseguir la qualitat establerta abans de retornar-la al medi (5).

Es poden diferenciar entre les etapes de pretractament, tractament primari, secundari i terciari segons el grau d'afinat final de les aigües tractades (5). Dins dels tractaments terciaris s'inclou l'eliminació de nutrients de l'aigua, entre els que es troba el nitrogen (5).

El nitrogen en l'aigua es pot trobar en diferents formes, com ara nitrits, nitrats i amoni. Degut a la constant d'equilibri de l'equilibri àcid - base entre amoni - amoníac,  $pK_a = 9,3$  (a  $25^{\circ}\text{C}$ ), el nitrogen amoniacal en les aigües residuals, amb valors de pH entre 7 i 8,5, es troba en forma d'amoni. La presència d'amoni en les aigües és indispensable per a l'aportació de nutrients als organismes vius. Tot i això, en concentracions superiors a  $4 \text{ mg (N-NH}_3\text{)}/\text{L}$  representa un component amb un grau de toxicitat agut per als organismes i organismes aquàtics i la seva oxidació dona lloc a nitrats i nitrits, nocius per als humans (6)(7) .

També s'ha de considerar el seu paper en el procés d'eutrofització de les aigües en el qual l'excés de nutrients presents a l'aigua afavoreix l'increment d'algues que consumeixen l'oxigen dissolt provocant la mort dels peixos que hi habitin (6)(7) .

L'etapa d'eliminació d'amoni en les EDARs es realitza, principalment, mitjançant l'adsorció amb zeolites. Les zeolites són uns sòlids cristal·lins, amb estructura micro-porosa (tal i com es pot observar en la Figura 1), formats per alumini, silici i oxigen, amb una gran capacitat per intercanviar ions i una elevada selectivitat, fet pel qual són molt utilitzades com a medi d'adsorció dels ions en els processos de separació i purificació de l'aigua (7). L'aigua circula pels canals que formen els micro-porus, que estan recoberts de cations i que es poden intercanviar amb els que es troben presents en l'aigua (8)–(10)



**Figura 1.** Estructura de les zeolites (9).

Les zeolites tenen una capacitat d'adsorció limitada (11). Quan tots els porus estan ocupats, la zeolita no pot retenir més ions i es diu que està saturada (9). En aquest punt cal regenerar-les per tal que recuperin la seva capacitat d'adsorció. Existeixen diversos mètodes per a la regeneració de les zeolites saturades d'amoni, d'entre els quals, la regeneració amb salmorres de NaCl i/o NaOH és l'opció més usada (2) (11)–(14) .

Com a resultat d'aquest tractament de regeneració, s'obté una solució rica en amoníac/amoni, a una concentració d'entre 1 i 6 g/L en salmorres de NaCl, NaOH o NaOH/NaCl, depenent el valor de concentració d'amoni i el tipus de sal i concentració de salmorra usada. En salmorres de 1-2 g NaOH/L s'obté un corrent de 1-3 g  $\text{NH}_3$ /L. Aquest corrent és el que es tractarà amb els contactors de membranes i la planta pilot d'ED per tal d'augmentar la seva concentració i obtenir una solució que es pugui usar com a fertilitzant líquid.

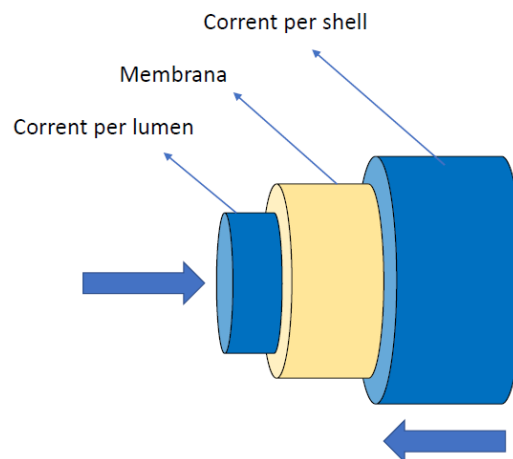
### 3.2. Fertilitzants

Els fertilitzants són substàncies (orgàniques o inorgàniques) que contenen un o més nutrients necessaris per al creixement dels vegetals (15)(16). Aquests productes s'afegeixen als sols agrícoles per tal d'aportar nutrients als vegetals, afavorint el seu creixement, augmentant la seva producció i augmentant la seva qualitat (nutricional i comercial) i són especialment necessaris en sols esgotats (15)(16). Per a un correcte ús dels adobs cal fer una determinació dels requeriments dels vegetals en cada cas.

L'objectiu d'aquest projecte és recuperar i valoritzar l'amoni resultant dels tractaments terciaris de les EDARs en forma de fertilitzant líquid que aportí nitrogen. Els avantatges que ofereixen els fertilitzants líquids són la major facilitat d'aplicació i el menor cost de processament (ja que no cal eliminar l'aigua ni empaquetar el producte) (16). Els fertilitzants líquids nitrogenats comercials ofereixen una concentració de nitrogen total entre el 16 i el 25 % en massa, pel que el procés de concentració hauria de permetre assolir aquests nivells per aconseguir un producte valoritzable (4).

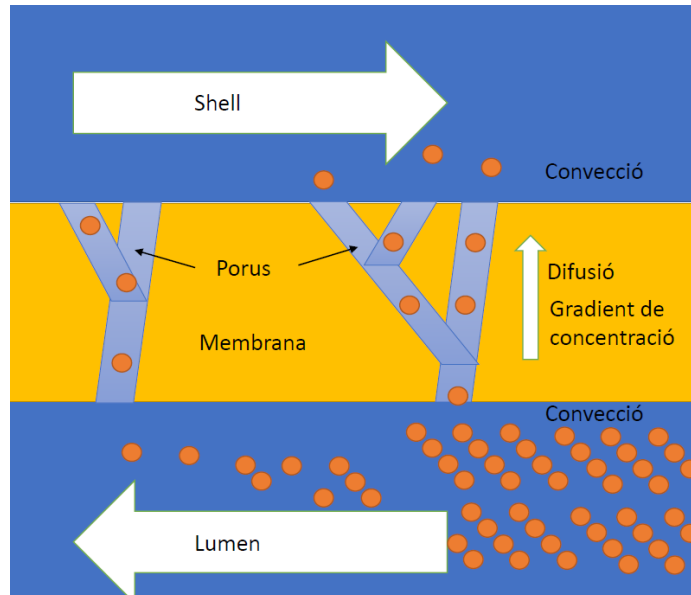
### 3.3. Contactors de membranes líquid-líquid

Un LLMC és un equip usat per a operacions de separació ja que permet la transferència selectiva de compostos gasosos entre dos corrents líquids. L'element principal és una membrana porosa tubular, que separa dues fases, una que circula pel tub interior (lumen, en anglès) i l'altra, per l'exterior (shell, en anglès), normalment a contracorrent, tal i com es pot observar en la Figura 2.

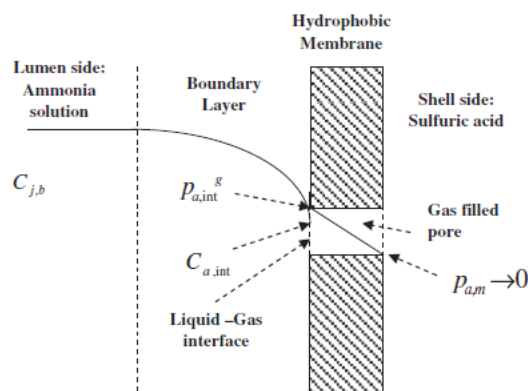


**Figura 2.** Esquema de les parts d'un contactor de membranes líquid-líquid.

En la fase de pretractament de l'aigua usada en aquest projecte s'han utilitzat membranes de fibres buides, que permeten la transferència de matèria entre dues fases (líquid-líquid o líquid-gas) sense que aquestes dues es mesclin (17)(18). En aquest cas, la força impulsora és el gradient de concentració entre les dues fases, com es pot veure a les figures 3 i 4.



**Figura 3.** Esquema del transport a través dels porus de les membranes.



**Figura 4.** Perfil de concentracions per a una espècie (j) en un temps determinat (t) quan es desplaça des del lumen a la shell a través dels porus d'una membrana hidrofòbica (19).

Aquestes membranes són especialment adequades per a la eliminació de compostos volàtils de l'aigua. Això es deu al fet que són membranes hidrofòbiques, característica que permet que una espècie dissolta en un dels corrents gasifiqui, travessi la membrana i es torni a dissoldre en l'altre fase sense que hi hagi transport de líquid ni dispersió d'una fase en l'altre. El model està definit per difusió axial i radial en el costat del lumen i per una reacció instantània en el costat del shell. Dins el porus el transport es fa mitjançant la difusió en estat gasós (19).

### 3.4. Electродиàlisi

S'anomena electродиàlisi (ED) al procés de separació electroquímica en que els ions d'una dissolució es transfereixen entre diferents corrents (concentrat i diluït) a través d'unes membranes selectives als ions quan s'hi aplica una diferència de potencial elèctric (16). Es disposa de dos elèctrodes amb els que es genera la diferència de potencial i els cations presents en la dissolució iònica es veuen atrets per l'ànode (elèctrode negatiu) i els anions, pel càtode (elèctrode positiu) (20)(21).

Les membranes iòniques es col·loquen entre els elèctrodes, tot impedit la lliure circulació dels ions i permetent la seva separació. Les membranes catióniques permeten la transferència dels cations, i les anióniques, dels anions. La transferència dels ions està controlada per diferents característiques del sistema i lleis (21):

- Tipus de membranes.
- Propietats de les membranes.
- Corrent aplicada, llei d'Ohm.

- Dissociació de les sals en l'aigua.
- Llei de Faraday.

### 3.5. Mecanismes de transport en electrodiàlisis

En les plantes d'ED s'aplica una diferència de potencial per obtenir una transferència de ions a través de les membranes. Els diferents mecanismes de transport que es donen en aquest procés són:

- Flux de migració de ions, que consisteix en el transport dels ions de la solució vers els elèctrodes a través de les membranes degut a l'aplicació de la diferència de potencial.
- Flux d'electroosmosis (o de migració d'aigua), degut a l'adherència de molècules d'aigua als ions, pel que aquestes molècules d'aigua també són transportades a través de les membranes.
- Flux de difusió, migració de ions des del corrent de concentrat al de diluït degut al gradient de concentració entre els corrents.
- Flux d'osmosis, que consisteix en la migració d'aigua des del corrent de diluït al de concentrat.

La màxima concentració de ions que es pot assolir depèn d'aquests quatre fenòmens i d'altres paràmetres com la temperatura, la concentració inicial de ions en la solució o la intensitat del corrent elèctric.

La velocitat final de transport de ions està controlada principalment per la capacitat de difusió dels ions a través de la membrana, determinada per el coeficient de difusió dels ions i per la permeabilitat de les membranes. Aquesta difusió es pot veure afectada negativament degut a l'acumulació de ions en la superfície de la membrana, fenomen conegut com a concentració per polarització i que depèn de la densitat de corrent, la velocitat del corrent d'alimentació, el disseny del mòdul d'ED i de les propietats de les membranes (22).

### 3.6. Membranes d'intercanvi iònic

Les membranes d'intercanvi iònic, fabricades a partir de polímers, són essencials en els processos d'ED. Es tracta d'unes làmines de plàstic, amb un espessor aproximat de 0,5 mm, reforçades amb un teixit de fibra sintètica i són selectives, és a dir, permeten el pas de les molècules en funció de la seva càrrega. A més a més, les membranes iòniques disposen de les següents propietats característiques (21):

- Baixa resistència elèctrica.
- Insolubles en dissolució aquosa.
- Semi-rígida, facilitant el muntatge de la cel·la de membranes.

- Resistència a la modificació de pH de 1 a 10.
- Possibilitat per operar a temperatures de fins a 46 °C.
- Resistència a la pressió osmòtica quan s'opera amb dissolucions salines amb concentracions entre 200 i 3000 mg/L.
- Llarga vida útil, estimada entre 6 i 7 anys en funció de les condicions d'ús.

En funció dels ions que deixen passar es pot parlar de membranes aniòniques (permeten el pas d'anions) i membranes catiòniques (permeten el pas de cations). La producció d'aquestes membranes es fa a partir de resines d'intercanvi de ions en les quals es fixen càrregues positives encarregades de repel·lir els cations, pel cas de les membranes aniòniques, o bé càrregues negatives encarregades de repel·lir els anions, pel cas de les membranes catiòniques.

### 3.7. Separadors

Els separadors (spacers, en anglès) són unes làmines de material plàstic que s'intercalen entre les membranes aniòniques i catiòniques i que són les encarregades de separar els corrents diferenciats dins de la planta d'ED (21).

Els separadors estan formats per dues làmines de polipropilè o de polietilè de baixa densitat que creen una barrera al pas de l'aigua i que forcen a que la circulació de l'aigua sigui paral·lela als separadors fins a trobar un punt de pas. Aquests punts de pas, anomenats orificis col·lectors, estan situats en els seus extrems i coincideixen amb els orificis col·lectors de les membranes, del càtode i l'ànode, creant un circuit independent per a cada corrent que circula per la planta d'ED en funció de la orientació amb que es col·loquen els separadors.

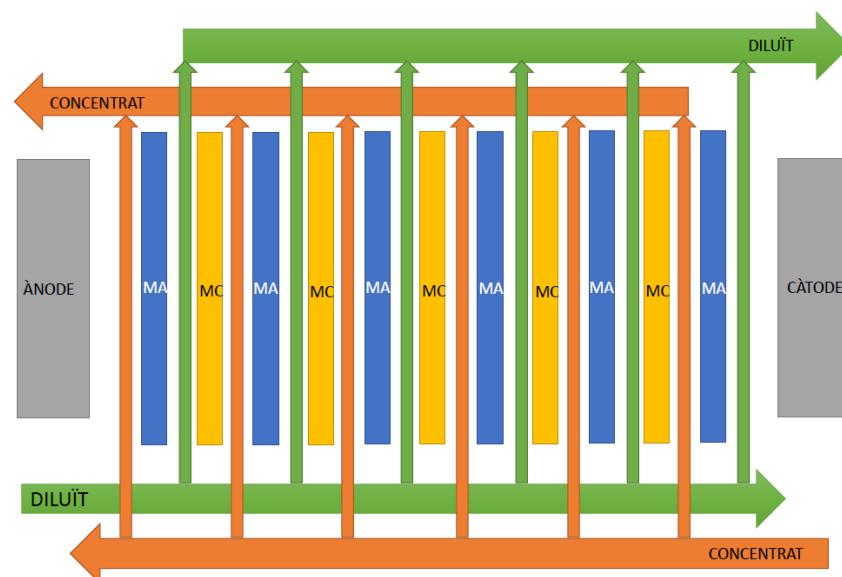
En la planta d'ED, les espècies iòniques es separen i es distribueixen entre els tres corrents característics que formen la planta d'ED (20) i (23):

- Corrent de concentrat, en que la concentració de ions augmenta a mesura que avança el procés.
- Corrent d'alimentació, o corrent de diluït, en que la concentració de ions disminueix a mesura que avança el procés.
- Corrent de neteja dels elèctrodes. Es tracta d'un corrent independent que no participa en el procés de separació i serveix per compensar la migració de ions.

### 3.8. Cel·la elemental i cel·la d'electrodiàlisis

S'anomena cel·la elemental al conjunt format per: una membrana catiònica (MC), un separador per al corrent de diluït, una membrana aniònica (MA) i un separador per al corrent de concentrat (21).

La repetició d'un nombre determinat de cel·les elementals, junt amb els elèctrodes necessaris, formen el que es coneix com a cel·la d'ED.



**Figura 5.** Esquema del funcionament d'una planta d'ED.

### 3.9. Elèctrodes

Per a que es produeixi la separació de ions en les plantes d'ED es genera un corrent continu mitjançant l'aplicació d'una diferència de potencial entre els dos elèctrodes, ànode i càtode (21). Es tracta d'elements metàl·lics, normalment de titani recobert de platí, situats en els extrems de la cel·la de membranes. Durant el muntatge, les cel·les elementals es disposen entre els elèctrodes.

En els elèctrodes es donen reaccions de reducció-oxidació (redox), relacionades amb el guany i la pèrdua d'electrons.

Cada elèctrode ha d'anar recobert d'un separador d'elèctrode que genera un corrent independent, el corrent de neteja de l'elèctrode, que no es mescla ni amb el corrent de concentrat ni amb el de diluït.

### 3.10. Revisió de l'Estat de l'Art

Existeixen diferents mètodes per al tractament de corrents que contenen amoni. L'eficàcia d'aquestes tècniques depèn de la concentració de ions de les solucions que es volen tractar. Per aquest motiu, amb concentracions entre 0,5 i 2 g  $\text{NH}_4^+$ /L es pot destacar l'ús de digestors anaeròbics (24), la separació mitjançant "stripping" amb aire (25), l'intercanvi iònic (26), la precipitació de fosfat de amoni i magnesi (MAP)(27) i la eliminació biològica del nitrogen (28). Els contactors de membranes líquid-líquid (LLMCs) s'han estudiat com a mètode complementari a l'ús de digestors anaeròbics per a corrents amb elevada concentració d'amoni i de sòlids en suspensió aconseguint una eliminació entre el 80 i el 98,5 % en corrents amb una concentració inicial d'amoni de 3 a 3,5 g/L (29).

Per al cas dels corrents amb una baixa concentració d'amoni (0,05 – 0,1 g  $\text{NH}_4^+$ /L), provinents típicament dels efluents dels tractaments secundaris i terciaris de les EDARs, els reptes deriven dels estrictes nivells (entre 15-20 mg/L) exigits per la legislació que han motivat el desenvolupament de noves tècniques per assolir les qualitats d'aigua requerides (3). S'ha estudiat l'ús de LLMCs per a l'eliminació de traces d'amoni (5–25 mg/L) en l'etapa de purificació d'aigües residuals avaluant diferents variables del procés com ara el cabal, la concentració en el corrent a tractar i el pH (30). En els casos en que es necessari assolir nivells molt estrictes referents a la presència d'amoni, es fa necessari la introducció d'una etapa d'adsorció per intercanvi iònic amb zeolites, en la que es genera una solució de salmorra amb una concentració d'amoni d'entre 1 i 3 g/L durant la seva regeneració (31). L'ús de zeolites està àmpliament estudiat per al tractament d'efluents d'aigua residual i per la recuperació de l'amoni, obtenint resultats satisfactoris comprovats per diferents investigacions (11), (12), (13) i (32). S'ha observat una bona capacitat d'adsorció d'amoni mitjançant les zeolites. S'ha millorat el procés determinant les condicions òptimes de concentració de sodi, velocitat d'agitació i temperatura per tal d'obtenir una màxima adsorció. També s'ha comprovat que la capacitat d'adsorció es manté estable després dels tractaments de regeneració amb salmorra de NaCl entre 10 i 20 g NaCl/L (11) (12) i (13). La viabilitat d'aquest procés està lligada a la complementació amb una etapa de tractament de les salmorres de regeneració de les zeolites, ja que aquestes contenen l'amoni adsorbit prèviament.

Altres treballs han estudiat la combinació de l'ús de zeolites i el tractament dels corrents de salmorres mitjançant LLMCs (32). Aquest mètode ha permès recuperar l'amoni present en el corrent de salmorra amb valors superiors al 98 %, assolint solucions concentrades en amoni entre 2 i 5 % en massa de nitrogen total (32). Els LLMCs han estat estudiats i proposats com a mètode per a concentrar l'amoni en una etapa per a la seva valorització (19) i (2). Així, s'observa que, partint d'una dissolució inicial amb una concentració de 1,7 g  $\text{NH}_4^+$ /L es pot assolir valors finals de concentració de nitrogen total de 5 g/L (33).



En tots els casos anteriors l'objectiu que es persegia era aconseguir un corrent lliure d'amoni. Trobar una aplicació a aquest residu (amoni) permetria afegir atractivitat econòmica a aquest procés. Una de les possibles solucions que permetria una valorització de l'amoni residual seria el seu ús com a fertilitzant líquid, pel que es requeriria una concentració final entre el 16 i el 25 % en massa de nitrogen total (4).

També s'ha investigat l'ús d'ED combinat amb osmosi inversa i ED combinat amb arrossegament per aire ("stripping") per a la concentració de l'amoni present en excrements líquids i purins de granges porcines per tal de fer viable el transport i la comercialització en forma de fertilitzants que continguin els nutrients presents en aquest residus (34) i (35).

En el cas de l'ús d'ED i osmosi inversa els resultats han mostrat uns valors de concentració final de 16 g (NH<sub>3</sub>-N)/L després de l'etapa d'ED. L'etapa de concentració amb osmosi inversa han permès assolir concentracions finals de 13 g (NH<sub>3</sub>-N)/L partint d'una solució de 8,7 g (NH<sub>3</sub>-N)/L. S'han detectat limitacions degudes al transport de massa i la volatilització de l'amoni en forma d'amoníac gas durant la concentració per osmosi inversa. Per tal de minimitzar la volatilització es recomana treballar a pH àcid ja que l'equilibri amoni-amoníac té un pKa = 9,24 (35).

En el cas de l'ús d'ED combinat amb "stripping", l'amoni de la solució concentrada obtinguda amb ED (amb concentració final de 21,4 g (NH<sub>3</sub>-N)/L, set vegades superior a la concentració inicial) es transfereix a una solució àcida mitjançant una etapa d'arrossegament. L'aplicació de buit a la solució concentrada afavoreixen la volatilització i transferència a la solució àcida (34).

També s'ha investigat la viabilitat de la producció d'estruvita (fosfat hidratat d'amoni i magnesi, (NH<sub>4</sub>)MgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) per eliminar els residus d'amoni i fosfats de les aigües residuals (36). S'ha combinat una primera etapa de concentració amb ED per a procedir amb un procés on es combina l'ús de "stripping" i d'un reactor per a la producció d'aquest mineral. Com a resultat s'ha obtingut estruvita i un corrent amb restes d'amoni que podrien ser tractades amb una etapa addicional de "stripping". Els precipitats obtinguts han estat analitzats amb difracció per raigs X (XRD) i microscopi electrònic d'escombrat (SEM, scanning electron microscopy en anglès) i s'ha comprovat la correcta formació del producte. Aquest fet confirma el bon comportament del procés d'ED com a mètode per a concentrar solucions amb fosfats i amoni i magnesi.

La concentració amb ED també ha estat estudiada per a altres ions.

Per al tractament de nitrat i sulfat d'amoni s'ha estudiat l'ús d'ED com a mètode per a la seva eliminació (37). S'ha treballat amb solucions de concentració inicial de 0,3 – 1,5 M assolint valors finals de 0,005 i 0,002 M respectivament en el cas que la concentració inicial fos inferior a 0,8 M. També s'ha observat que el valor de concentració final per al nitrat d'amoni depèn fortament del valor de concentració inicial degut a una major permeabilitat d'aquest compost a través de les membranes. Addicionalment,

s'ha observat que el valor de concentració augmenta seguint el patró d'una corba sigmoide, pel que l'eficiència del procés es redueix ràpidament durant els últims instants d'aquest (37).

La concentració d'amoni amb ED es posiciona com un mètode interessant per a tractar aquest corrent de regeneració contenint salmorra amb elevada concentració d'amoni ja que permetria assolir valors més elevats i una valorització d'aquests residus d'amoni permetent el seu ús com a fertilitzant líquid.

Per al cas dels fosfats, s'ha estudiat l'efecte de competició entre els ions presents en les aigües residuals (nitrats, carbonats i sulfats) durant el procés de concentració dels fosfats. Tot i que aquesta competició podria disminuir l'eficiència del procés de concentració (degut a una inhibició) s'ha observat que després d'una reducció durant els primers 210 minuts, l'eficiència obtinguda es recupera i el procés es pot considerar viable per a la recuperació dels fosfats (38).

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

L'objectiu d'aquests experiments és estudiar el comportament del procés de concentració d'amoni, en forma de sals (nitrat d'amoni i fosfat d'amoni en aquest cas) en la planta d'ED operada en mode discontinu. Es determina el FC, CE i  $\varphi$  per cada cas per fer una avaluació de la resposta del sistema.

Les diferents variables que s'estudien són el tipus de sal d'amoni utilitzada ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), la concentració inicial de sal en la dissolució a tractar (5 % o 10 % en massa) i el tipus de membrana (PCCell o FUJIFILM). La Taula 1 mostra les diferents combinacions realitzades per a l'estudi d'aquestes variables.

**Taula 1.** Resum d'experiments realitzats en mode discontinu.

Combinacions	Concentració sal	Membrana	Tipus de sal
1	5 %	PCCell	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
2	5 %	FUJIFILM	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
3	10 %	PCCell	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
4	10 %	FUJIFILM	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
5	5 %	PCCell	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
6	5 %	FUJIFILM	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
7	10 %	PCCell	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
8	10 %	FUJIFILM	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

### 4.1. Descripció i procediment

La realització d'aquesta sèrie d'experiments consta de les següents etapes:

- Preparació de les dissolucions a tractar.
- Muntatge de la planta pilot d'ED. Inici del procés i presa de mostres.
- Dilució, filtració i anàlisi de les mostres corresponents mitjançant cromatografia iònica.
- Caracterització del comportament de la planta pilot d'ED mitjançant la determinació dels valors de FC, CE i  $\varphi$ .

Seguidament es descriuen en detall cadascuna de les etapes comentades.

## 1. Preparació de les dissolucions a tractar.

Les dissolucions a tractar han de simular la composició de les aigües del procés real. En el procés de regeneració de les zeolites utilitzades en les EDAR s'obté un corrent (salmorra de NaOH, NaCl o NaOH/NaCl) que s'endú aquest amoni. Els LLMCs permeten eliminar l'amoni de la salmorra, que circula pel lumen, gràcies a la transferència a un corrent àcid, típicament amb  $\text{HNO}_3$  o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que circula per la carcassa. L'amoni, transferit a través de les LLMCs en forma d'amoníac gasós, es combina amb la solució àcida per formar  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Per aquest motiu, per a la preparació de les mostres d'aigua sintètica, s'escull el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o el  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  basant l'elecció en els resultats d'experiments previs del grup de recerca. Aquest resultat també indiquen que, respecte la sal en la dissolució a tractar, la concentració inicial esperada està entre un 5 % i 10 % en massa. Aquests dos valors són els escollits per a realitzar els experiments. En la Taula 2 es mostra la composició de la mostra d'aigua real a la sortida dels LLMC.

**Taula 2.** Concentració dels diferents ions presents en l'aigua real.

Ions	Concentració (mg ió/L)	% en massa (g ió/ 100 g de $\text{H}_2\text{O}$ )	Massa molecular (g/mol)	Concentració molar [M] (mol ió/L)	% en massa (g sal/ 100 g de $\text{H}_2\text{O}$ )
$\text{Na}^+$	143,3	0,01	22,99	0,0312	
$\text{NH}_4^+$	7848,8	0,78	18,05	2,7707	5,00
$\text{K}^+$	22,5	0,00	39,00	0,0017	
$\text{Mg}^{2+}$	11,8	0,00	24,30	0,0023	
$\text{Ca}^{2+}$	58,0	0,01	40,08	0,0042	
$\text{Cl}^-$	47,0	0,00	35,45	0,0043	
$\text{PO}_4^{3-}$	26030,9	2,60	94,97	0,3319	3,15
$\text{SO}_4^{2-}$	50,0	0,00	96,06	0,0006	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	-	-	115,01	-	

S'observa que la majoria d'amoni està present en forma de fosfats. Realitzant els factors de conversió necessaris s'obté que la concentració d'amoni (% en massa) és del 5 %, valor que s'utilitzarà de referència per a preparar les dissolucions d'aigua sintètica.

## 2. Muntatge de la planta pilot d'ED.

La planta d'ED utilitzada consta de:

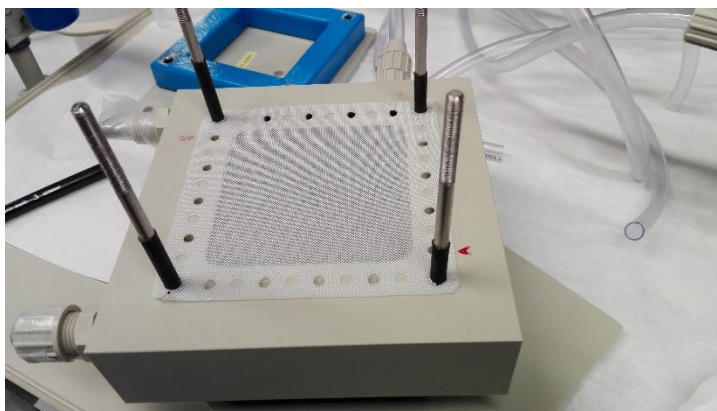
- Cel·la d'electrodiàlisi, amb membranes, separadors i elèctrodes.
- Generador de corrent.
- Tanc pulmó (un per a cada corrent).

- Connexions flexibles entre la cel·la d'electrodiàlisi i els tancs pulmó.
- Bomba peristàltica (un per a cada corrent).
- Cabalímetre (un per a cada corrent).
- Termòmetre (un per a cada corrent).
- Baròmetre (un per a cada corrent).
- Conductímetre (un per a cada corrent).
- Un mesurador de voltatge.
- Un mesurador de intensitat.
- Un mesurador de pH (per a la corrent d'alimentació).

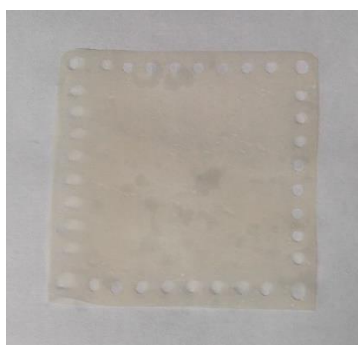
La vàlvula reguladora permet ajustar el cabal de cada corrent; en aquest muntatge entre 20 i 40 L/h per al corrent de concentrat i la de diluït, cabal màxim entre 4 i 8 L/h per parell de membranes, i entre 100 i 150 L/h per al corrent dels elèctrodes, cabal màxim de 75 L/h per elèctrode.

El procediment específic per al muntatge i desmuntatge de la cel·la d'electrodiàlisi es troba adjunt en l'annex A. Seguidament es mostren algunes parts de la planta pilot d'ED utilitzada.

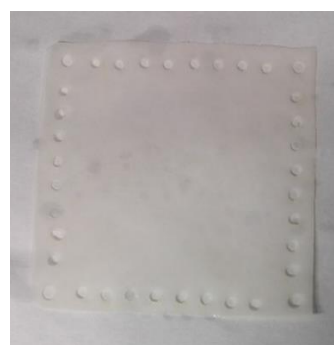
En les figures 6, 7, 8 i 9 es mostra, respectivament, el càtode i el separador de càtode, les membranes utilitzades (catiòniques i aniòniques) i la cel·la d'ED abans de muntar-se.



**Figura 6.** Elèctrode (càtode) i separador d'elèctrode.

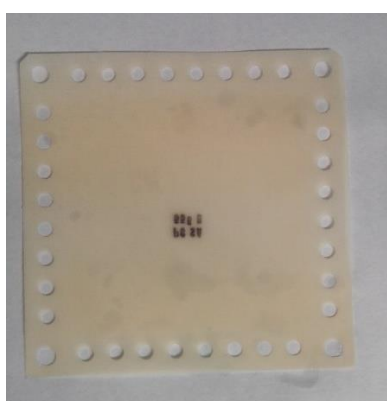


(a)

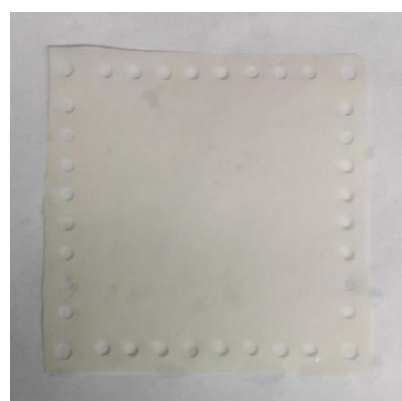


(b)

**Figura 7.** Membranes catòniques de les marques comercials PCCell (a) i FUJIFILM (b).

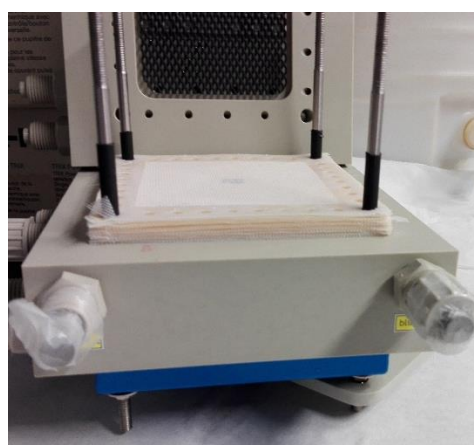


(a)



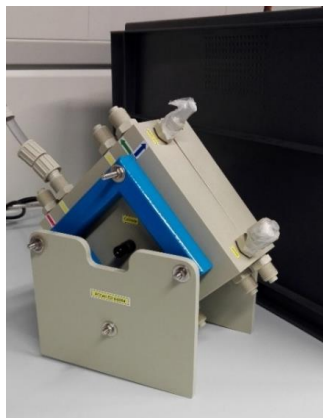
(b)

**Figura 8.** Membranes anióniques de les marques comercials PCCell (a) i FUJIFILM (b).



**Figura 9.** Cel·la d'electrodiàlisis usada en el projecte.

En les figures 10, 11 i 12 es mostra, respectivament, la cel·la d'ED sense connectar, connectada al conjunt de la planta pilot i, finalment, els tancs pulmó dels corrents.



**Figura 10.** Cel·la d'ED tancada.



**Figura 11.** Imatge general de la planta pilot d'ED, amb la cel·la d'ED correctament connectada.



**Figura 12.** Tancs pulmó dels corrents.

### 3. Inici del procés i presa de mostres.

Per a iniciar el procés cal fer circular la dissolució a tractar a través dels diferents circuits de la cel·la d'ED. En aquest cas, la composició dels tres corrents és la mateixa, pel que es necessita homogeneïtzar bé la dissolució a tractar. Abans d'abocar la dissolució a tractar dins els tancs pulmó cal buidar els corrents de les restes de dissolucions prèvies, aigua desionitzada usada durant la neteja de la planta, ja que sinó la dissolució a tractar es diluiria. Seguidament, s'inicia la circulació de la dissolució a través de la cel·la gràcies a l'acció de les bombes peristàltiques. La posta en marxa de l'equip i les bombes es fa mitjançant un ordinador que té instal·lat el software de control, lectura, visualització i enregistrament continu de dades de la planta.

La primera mostra que es pren, mostra inicial, correspondrà a la dissolució a tractar, abans de ser introduïda en els tancs pulmó de cada corrent. Un cop la dissolució circula per la cel·la d'ED, s'agafa la mostra que correspon al temps zero de l'experiment.

Un cop s'ha pres la mostra a temps zero s'inicia el procés d'electrodiàlisi. Es fixen els valors de voltatge i d'intensitat del generador i es connecta a la cel·la d'ED. En aquest cas, el voltatge màxim utilitzat és de 7 V (1 V per parell de membranes i 1 per cada elèctrode) i la intensitat màxima, 5 A per limitació tècnica del generador. Les mostres s'agafen als temps fixats fins que el valor de conductivitat del corrent de diluït s'apropa (1 mS/cm) al límit inferior de funcionament de la planta pilot (0 mS/cm).

El procediment específic amb els passos per a la posada en marxa també es troba adjunt en l'annex A.

### 4. Dilució i anàlisi de les mostres.

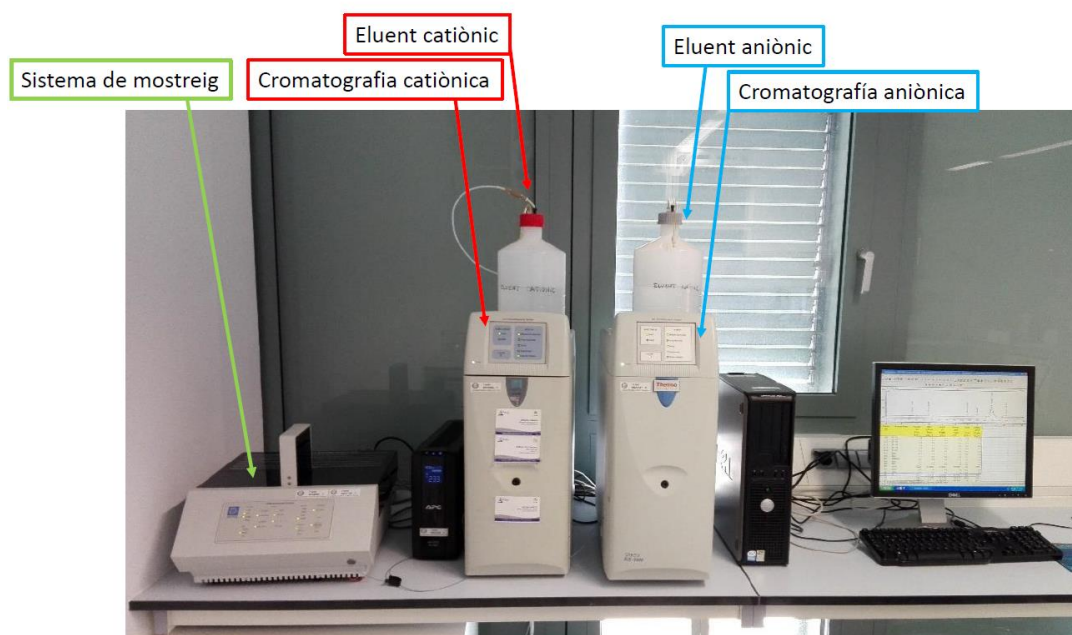
L'objectiu de l'experiment és determinar la màxima concentració assolida per l'ió estudiat ( $\text{NH}_4^+$ ) en el corrent de concentrat. Al tractar-se d'experiments en mode discontinu, amb un volum finit i en recirculació de tots els corrents, l'alimentació (corrent a tractar) s'anirà diluint fins assolir el límit inferior de conductivitat pel de funcionament de la planta.

Per a avaluar el progrés cal determinar la concentració dels ions presents (nitrats, fosfats i amoni) amb una tècnica analítica. En aquest cas es procedeix a l'anàlisi mitjançant cromatografia iònica (CI). Com que el rang de mesura d'aquest aparell es troba entre 5 i 300 mg/L, cal diluir les mostres obtingudes ja que la concentració inicial dels corrents de la planta pilot d'ED és de 50 o 100 g de sal/L.

El principi de funcionament d'aquest mètode analític es basa en principis de separació físic-químics, concretament, en la diferència en el temps de retenció dels diferents ions i aprofita aquesta propietat per a la seva identificació (39)(40). Els ions surten de la CI dissolts en la fase mòbil i la seva concentració es pot conèixer mitjançant diferents tècniques com la mesura de la conductivitat de la mostra i els UV, que permeten relacionar la magnitud de la senyal registrada (àrea) amb la concentració de l'ió en la dissolució (39)(40).

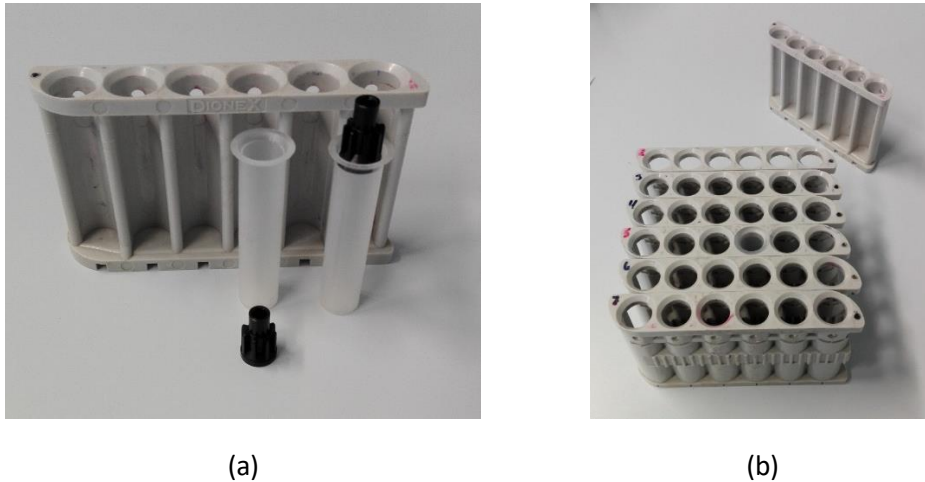


En aquest projecte s'utilitzen dos equips de cromatografia iònica DIONEX ICS-1000 i 1100 (mostrats en la Figura 13) que disposen de dues columnes diferenciades, una per anions (IONPAC® AS23) i una per a cations (IONPAC® CS16). Cada columna utilitza un eluent diferent. En aquest cas, s'utilitza una dissolució d'àcid metanosulfònic ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) 0,03 M per a la columna de cations i una dissolució de carbonat de sodi ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 4,5 mM i hidrogenocarbonat de sodi ( $\text{NaHCO}_3$ ) 0,8 mM per a la d'anions.



**Figura 13.** Imatge general de l'equip de cromatografia iònica.

Abans de ser introduïdes a la columna les diferents mostres s'han de filtrar ( $0,22\ \mu\text{m}$ ) per tal d'eliminar possibles restes sòlides que la podrien deteriorar. Aquestes mostres filtrades s'introdueixen en uns vials específics que es col·loquen en unes regletes (Figura 14). L'equip disposa d'un mostrejador automàtic que desplaça automàticament les regletes i així es pot seguir analitzant la següent mostra un cop s'ha acabat amb la precedent.



**Figura 14.** Preparació de la filtració de mostres. Vials per a les mostres filtrades (a) i Regletes per a la col·locació dels vials (b).

### 5. Determinació dels valors de FC, CE i $\phi$ .

Per tal de caracteritzar el comportament de la planta pilot d'ED, es determinen els valors del factor de concentració (FC), el consum energètic (CE) i el rendiment faràdic ( $\phi$ ). Aquests paràmetres es defineixen tal i com segueix:

#### a) Factor de concentració, FC

Es defineix el FC com la concentració d'ió amoni en l'instant final en el corrent de concentrat dividit per la concentració inicial en el mateix corrent, expressat en tant per cent (22).

$$FC = \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_4^+]_0} * 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

On:

- $[NH_4^+]_f$  i  $[NH_4^+]_0$  representen, respectivament, la concentració final i inicial d'amoni, en kg/L.

#### b) Consum energètic, CE

Es defineix el CE mitjançant la següent expressió (22):

$$CE = \frac{\left| \frac{V_{Cell} * I * t}{C_f^{ion} * V_f^{tank} - C_o^{ion} * V_o^{tank}} \right|}{1000} \quad (\text{Eq. 2})$$

On:

- CE representa el consum energètic, expressat en kWh/kg sal.
- $V_{cell}$ , el voltatge aplicat, expressat en V.
- I, la intensitat aplicada, expressat en A.
- El temps, la durada de l'experiment, t, expressat en hores.
- $C_0^{ion}$ : la concentració de l'ió estudiat ( $NH_4^+$ ), en el corrent de concentrat, en l'instant inicial, expressada en kg/L.
- $C_f^{ion}$ : la concentració de l'ió estudiat ( $NH_4^+$ ), en el corrent de concentrat, en l'instant final, expressada en kg/L.
- $V_0^{tank}$ , el volum del corrent de concentrat en l'instant inicial, expressat en L.
- $V_f^{tank}$ , el volum del corrent de concentrat en l'instant final, expressat en L.

### c) Rendiment faràdic, $\varphi$

Es defineix el rendiment faràdic mitjançant la següent expressió (22):

$$\varphi = \frac{z * F * (C_t - C_o) * V^{tank}}{\int_0^t I(t) dt * n} \quad (\text{Eq. 3})$$

On:

- $\varphi$  representa el rendiment faràdic, expressat en %.
- z, el nombre d'electrons que intervenen en el procés. En aquest cas, al tractar-se de sals d'amoni ( $NH_4^+$ ),  $z = 1$ .
- F, la constant de Faraday (96485 C/mol).
- $C_t$  representa la concentració de la sal ( $NH_4NO_3$  o  $NH_4H_2PO_4$ ), en el corrent de concentrat, en funció del temps, expressat en mol/L.
- $C_o$  representa la concentració inicial de la sal ( $NH_4NO_3$  o  $NH_4H_2PO_4$ ), en el corrent de concentrat, expressat en mol/L.
- $V^{tank}$ , el volum del circuit de concentrat, expressat en L.
- I, la intensitat aplicada, expressat en A.
- n, el nombre de parells de membranes usades (5 en aquest cas concret).
- t, el temps, expressat en s.

## 4.2. Electrodiàlisis amb aigua sintètica i amb aigua real

En aquest projecte s'ha treballat amb dos tipus d'aigua, aigua sintètica i aigua real, on l'aigua sintètica es refereix a la solució preparada per obtenir unes condicions inicials equivalents a les de l'aigua real. L'aigua real tractada és l'obtinguda amb els LLMC que s'utilitzen per a concentrar la solució utilitzada en la regeneració de les zeolites. La composició de l'aigua real s'ha presentat en el capítol de descripció i procediment i s'ha utilitzat de referència per a preparar les mostres d'aigua sintètica.

Amb l'aigua sintètica s'ha treballat amb dues sals d'amoni diferents ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), a dues concentracions inicials de sal (5 i 10 %) i amb membranes iòniques de dues marques comercials diferents (PCCell i FUJIFILM) de membrana.

En el cas de l'aigua real només s'ha pogut realitzar un únic experiment per limitacions en la quantitat de mostres d'aigua real i de temps. Per aquest motiu s'han escollit les condicions d'operació òptimes basades en els resultats obtinguts amb aigua sintètica.

En els dos casos (aigua sintètica i aigua real) s'ha utilitzat una  $U_{\text{max}} = 7\text{V}$  (1 V per parell de membranes i 1 per cada elèctrode) i  $I_{\text{max}} = 5\text{A}$  (per limitació generador). Els cabals dels corrents de la planta pilot d'ED han estat: entre 20 i 40 L/h per al corrent de concentrat i el de diluït, cabal màxim entre 4 i 8 L/h per parell de membranes, i entre 100 i 150 L/h per al corrent dels elèctrodes, cabal màxim de 75 L/h per elèctrode. En aquest projecte el procés s'ha realitzat usant una planta d'ED amb 5 cel·les elementals (5 parells de membranes) i una MA, tal i com es mostra en l'esquema de la Figura 5, presentada en capítols anteriors.

Totes les condicions d'operació utilitzades es descriuen detalladament en l'annex A capítol 3.

## 4.3. Disseny factorial d'experiments

Quan l'objectiu és mesurar com influeixen “k” factors en un procés i determinar si interaccionen entre ells, el disseny factorial complet (“2 k”) és l'estratègia experimental òptima (41).

És per aquest motiu que en aquest projecte es realitzen els experiments seguint un model factorial de dos nivells completament desenvolupat. S'estudia la influència de tres factors: membranes, sal i concentració. Cadascun d'aquests factors pot prendre dos valors (dos nivells), pel que es treballa amb un disseny  $2^n$ , on “n” és el nombre de factors. Es disposa de tres factors, pel que es tracta d'un  $2^3$  del que resulten 8 combinacions possibles (42).

Aquest estudi permet determinar quins factors (o interacció entre factors) tenen efectes significatius en el resultat obtingut (43). En aquest cas s'estudiarà la influència dels factors (o de la seva interacció) en el resultat del FC i del temps d'experiment.

S'entén per interacció entre factors al resultat obtingut o influència observada com a resultat de la combinació o aplicació simultània d'aquests factors (43). Es diu que dos factors interaccionen quan l'efecte d'un d'ells sobre la resposta depèn del valor que pren l'altre factor (43). Els dissenys factorials permeten detectar quins són els efectes principals sobre la resposta.

**Taula 3.** Factors i nivells del model factorial.

Factor	Nivell baix (-)	Nivell alt (+)
Membrana	PCCell	FUJIFILM
Sal	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Concentració	5 %	10 %

**Taula 4.** Matriu del disseny amb la planificació dels experiments a realitzar amb un model factorial a dos nivells.

Experiment	Membrana	Sal	Concentració
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

En la Taula 4 s'observa que per a generar un model factorial complert  $2^3$  és necessari realitzar 8 experiments. En aquest projecte s'utilitza un software d'estudi estadístic (Minitab) que permet realitzar aquests càlculs.

Minitab és un software que permet crear i analitzar models factorials. Un cop generada la matriu del disseny i s'ha afegit els resultats per a cada resposta estudiada (FC i temps) es pot procedir a l'anàlisi dels efectes i la seva significança estadística.

La significança es refereix al fet de discernir entre els efectes amb una influència significativa, real, i els que no la tenen.

## 5. RESULTATS I DISCUSIÓ

### 5.1. Electrodiàlisis, aigua sintètica

L'anàlisi amb cromatografia iònica (CI) permet determinar la concentració en mg/L de cada un dels ions presents en cada mostra. Pel cas dels experiments realitzats amb  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  s'obtenen les dades per l'ió  $\text{NH}_4^+$  i pel  $\text{NO}_3^-$ , mentre que pels realitzats amb  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , per  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Aquests valors s'obtenen per a cada mostra de cada corrent. Així, partint de les dades de concentració de cada ió i aplicant els corresponents factors de conversió, es pot representar l'evolució de la concentració de la sal ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) en funció del temps. A mode d'exemple, en la Figura 15, es mostra el resultat de l'experiment realitzat amb  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a una concentració inicial del 5 % en massa utilitzant membranes PCCell en un experiment de 72 minuts de durada.

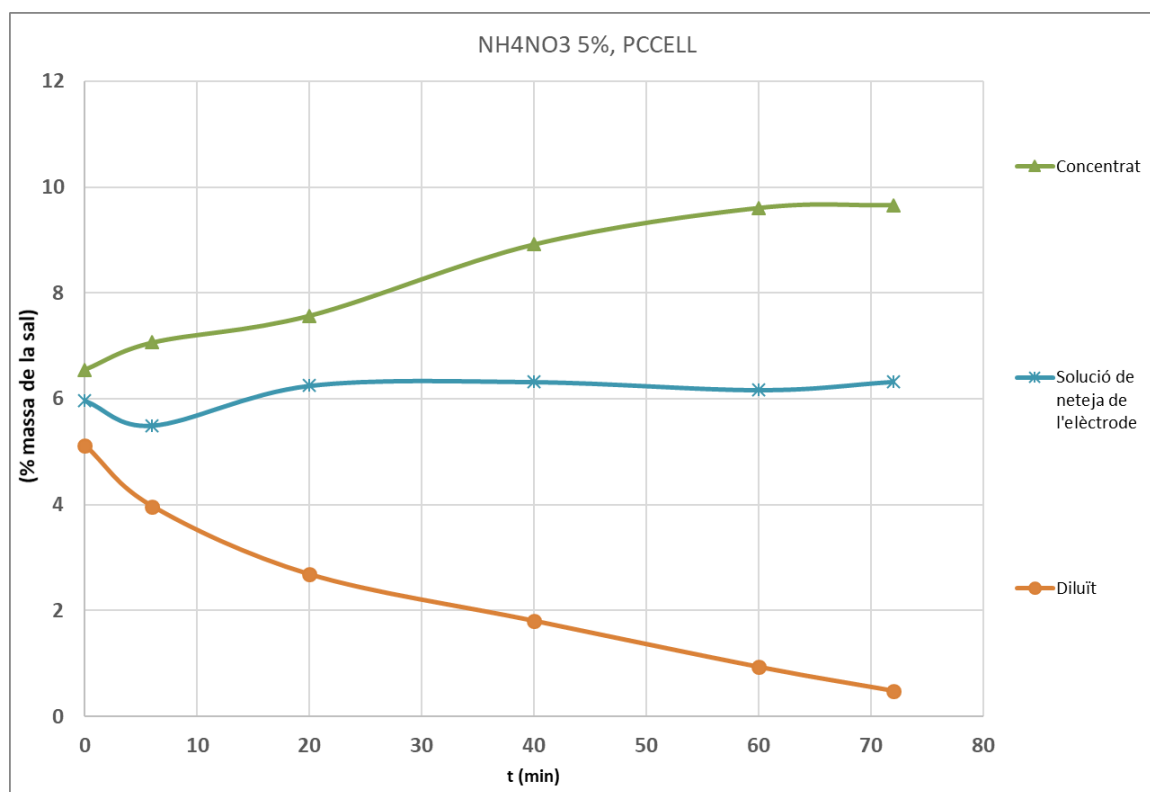


Figura 15. Evolució de la concentració (% en massa) en funció del temps.

S'observa que l'evolució de la concentració de la sal ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en aquest cas) segueix diferents patrons per als tres corrents. En el cas del corrent de concentrat, augmenta des d'un valor inicial de 6,5 % fins a 9,6 % aproximadament. La concentració per al corrent de l'elèctrode es manté aproximadament

constant al voltant del 6 %. En canvi, en el corrent de diluït, la concentració disminueix des d'un valor inicial de 5 % fins a un valor final de 0,5 %.





## 5.2. Factor de concentració, FC

El FC permet valorar quina és la capacitat de concentració en funció de les condicions experimentals i preveure la concentració final esperada. Els resultats obtinguts són els que es mostren en el resum de la Taula 5. Per a una millor comprensió s'ha realitzat un estudi detallat en funció de les variables dels experiments (membrana, sal i concentració).

**Taula 5.** Resum dels experiments realitzats en mode discontinu i aigua sintètica.

Membrana	Sal	Concentració teòrica	Concentració inicial diluït	Concentració final diluït	Concentració inicial elèctrode	Concentració final elèctrode	Concentració inicial concentrat	Concentració final concentrat	$\Delta t$	Factor de concentració (FC)
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(min)	(%)
PCCell	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	5 %	5,11 %	0,48 %	5,96 %	6,32 %	6,55 %	9,65 %	72	147 %
FUJIFILM	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	5 %	4,77 %	0,35 %	6,02 %	6,38 %	6,55 %	9,77 %	80	149 %
PCCell	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	10 %	9,29 %	0,56 %	10,22 %	10,72 %	10,77 %	16,22 %	87	151 %
FUJIFILM	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	10 %	8,38 %	0,66 %	11,98 %	11,24 %	10,51 %	15,56 %	90	148 %
PCCell	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5 %	4,04 %	0,14 %	4,06 %	3,61 %	3,58 %	7,36 %	270	206 %
FUJIFILM	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5 %	3,87 %	0,16 %	4,10 %	4,28 %	3,94 %	7,69 %	165	195 %
PCCell	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10 %	8,72 %	0,18 %	8,59 %	8,65 %	9,01 %	14,75 %	380	163 %
FUJIFILM	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10 %	9,09 %	0,72 %	8,64 %	9,38 %	9,21 %	14,67 %	240	159 %

Els resultats obtinguts mostren que s'assoleixen FC entre 147 i 206 % amb uns valors de concentració final de la sal en el corrent de concentrat (entre 14,67 i 16,22 % en massa) propers als requerits per a la producció de fertilitzants líquids, entre el 16 i el 25 % en massa de nitrogen total (4).

Comparant amb altres investigacions es pot comprovar que els resultats obtinguts són superiors als d'altres estudis: entre 0,9 % i 1,7% (9 i 17 g/L) de nitrat d'amoni total (32), entre 1,3 % i 1,6 % (13 i 16 g (NH<sub>3</sub>-N)/L) (35) i fins a 2,1 % (21 g (NH<sub>3</sub>-N)/L) (34).

Per tal de comprovar la significança dels resultats s'han fet duplicats, per a cada tipus de sal, dels experiments en el quals s'ha obtingut un major FC. Els resultats obtinguts, incloent la desviació estàndard de les mostres de cada corrent, es mostren en la Taula 6:

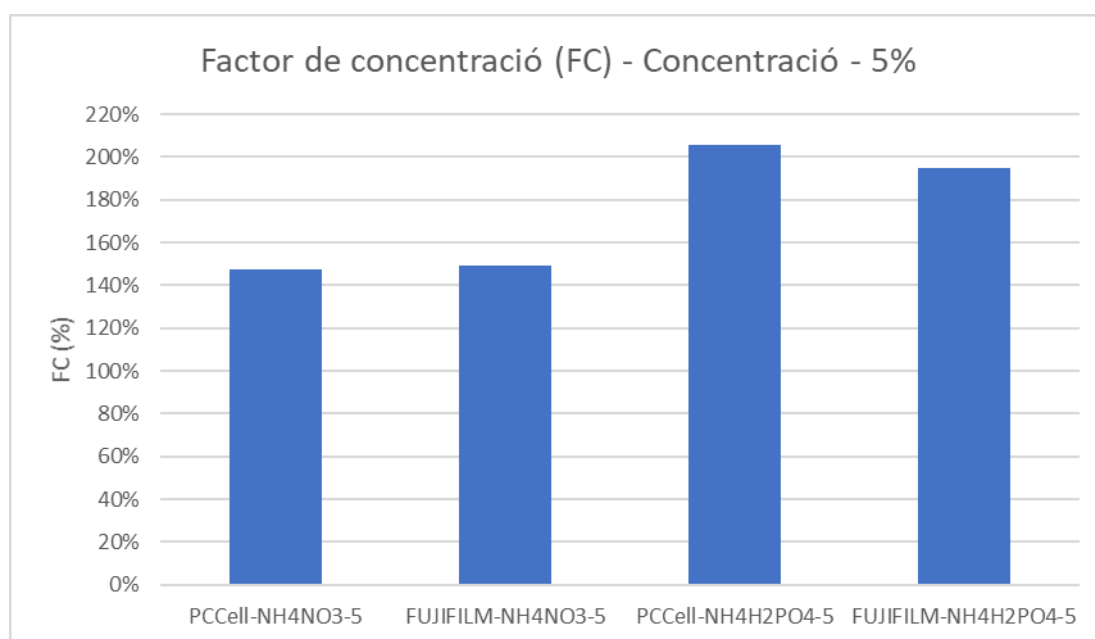
**Taula 6.** Resum dels valors dels experiments amb repeticions realitzats en mode discontinu i aigua sintètica.

Membrana	Sal	Concentració teòrica	Concentració inicial diluït	Concentració final diluït	Concentració inicial elèctrode	Concentració final elèctrode	Concentració inicial concentrat	Concentració final concentrat	$\Delta t$	Factor de concentració (FC)
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(min)	(%)
PCCell	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	10 %	10,25±0,90	0,67±0,90	10,72±0,42	11,19±0,42	10,99±0,46	16,91±0,46	98,5±16,3	153,8 % ±4,5 %
PCCell	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5 %	4,46±0,81	0,23±0,81	4,53±0,94	4,01±0,94	4,43±1,19	9,18±1,19	280±14,1	207,6 % ±2,1 %

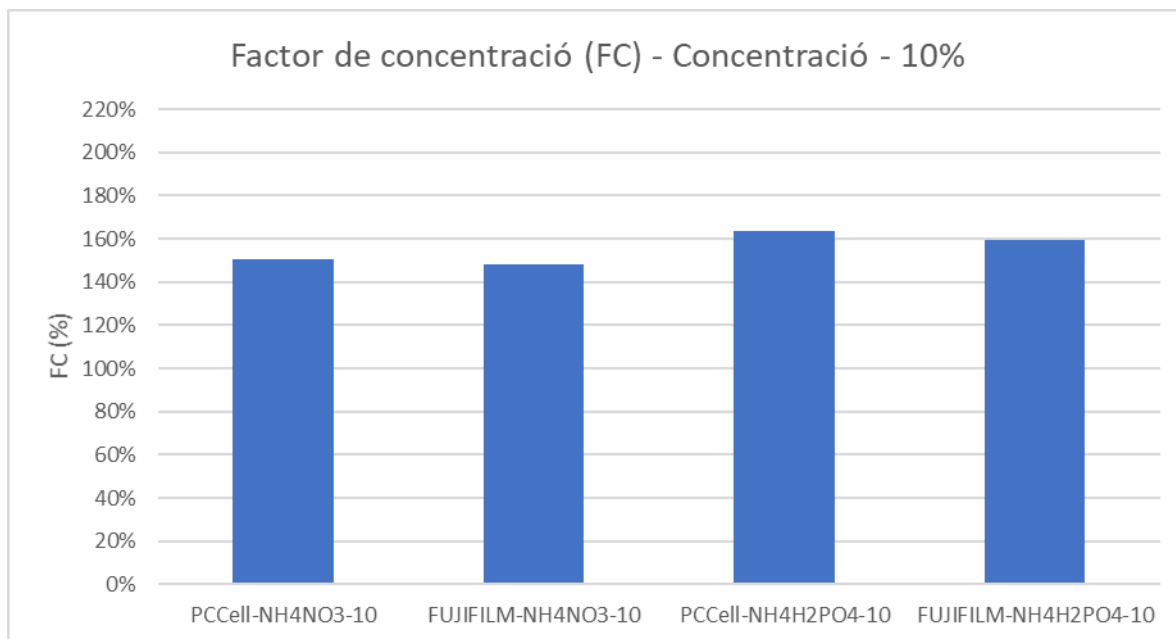
Es pot comprovar que els valors de FC són aproximadament iguals (desviació estàndard baixa en comparació al valor de la lectura) per a cada parell d'experiments, 153,8 % ± 4,5 % pels nitrats i 207,6 % ± 2,1 % pels fosfats. Al tractar-se de la repetició d'experiments en les mateixes condicions i gràcies a la comparació amb la desviació estàndard d'experiments aleatoris, es pot concloure que els experiments realitzats són representatius del comportament general de la planta pilot i que els resultats són reproduïbles

### 5.3. Factor de concentració, segons concentració inicial de sal, tipus de sal i membranes utilitzades

S'estudia la influència de les tres variables, concentració inicial de sal (5 o 10 % en massa), sal usada ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) i model membrana (PCCell o FUJIFILM). En la Figura 16 es representen els resultats de FC obtinguts pels experiments realitzats a una concentració inicial de la sal del 5 % i en la Figura 17, els obtinguts pels experiments a una concentració inicial de la sal del 10 % en massa.



**Figura 16.** Representació del FC dels experiments realitzats en mode discontinu i aigua sintètica, a una concentració del 5 %.



**Figura 17.** Representació del FC dels experiments realitzats en mode discontinu i aigua sintètica, a una concentració del 10 %.

Treballant al 5 %, tal i com es pot veure en la Figura 16, s'observa que el FC no presenta grans diferències segons la membrana utilitzada: 1,2 % de millora de les FUJIFILM respecte les PCCell amb nitrats i un 5,3 % millor amb PCCell que amb FUJIFILM pels fosfats.

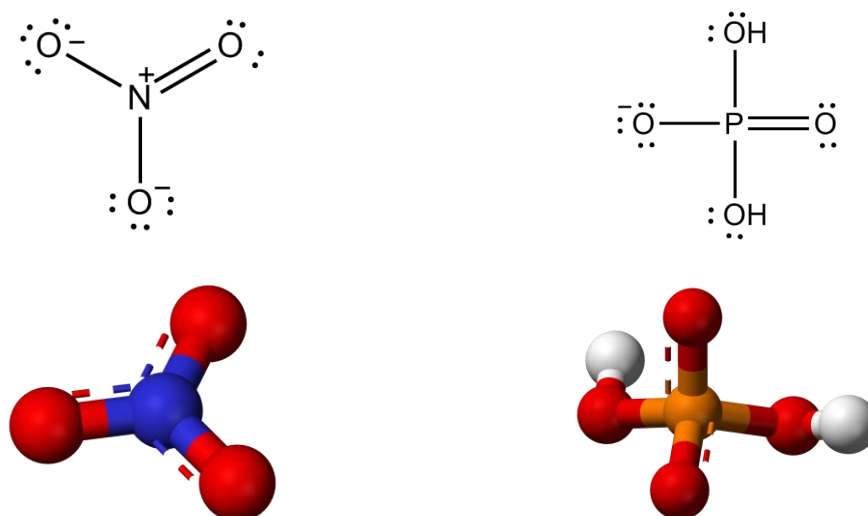
En canvi, la influència del tipus de sal sí que és destacable. Amb les dissolucions de fosfats s'obté un FC entre un 30,9 % i un 39,6 % major que pels nitrats.

En la Figura 17 es representen els resultats de FC obtinguts pels experiments realitzats a una concentració inicial de la sal del 10 %. En aquest cas, també s'observa que no hi ha diferència significativa amb el canvi de membranes (1,7 % de millora de les PCCell respecte les FUJIFILM amb nitrats i un 2,8 % millor amb PCCell que amb FUJIFILM pels fosfats).

El tipus de sal influeix en diferents aspectes: la mida dels ions que la componen i la fortalesa de l'àcid del que provenen (que afecta principalment al temps d'experiment, que s'estudiarà més endavant).

La mida total dels ions poliatòmics dependrà, principalment, de l'estructura, el nombre d'àtoms que els formen, la mida dels àtoms (radi atòmic) i de la longitud d'enllaç.

En la Figura 18 es mostra les estructures de Lewis i 3D per a  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .



**Figura 18.** Estructura de Lewis i estructura 3D per a  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (44)–(47).

La mida dels àtoms que formen aquests compostos s'indiquen en la Taula 7.

**Taula 7.** Resum dels valors de radi atòmic per als àtoms dels compostos iònics  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (48).

Element químic	Radi atòmic (Å)
O	0,65
N	0,75
H	0,79
P	1,23

El model termoquímic, forma part dels diferents models que permeten fer una estimació de la mida dels compostos iònics (49), es calcula en base a dades experimentals de l'energia d'organització cristal·lina (lattice energy en anglès). La Taula 8 mostra els valors de radi iònic per als compostos iònics estudiats (49):

**Taula 8.** Resum dels valors de radi iònic per als  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  (49).

Compost iònic	Radi iònic (Å)
$\text{NO}_3^-$	1,89
$\text{PO}_4^{3-}$	2,38 *

\*No es disposa de dades del  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , pel que s'aproxima la mida de  $\text{PO}_4^{3-}$  a la de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Es pot observar (Taula 7 i 8) que el compost iònic dihidrogenfosfat conté un major nombre d'àtoms que el nitrat i que el radi del fòsfor (1,23 Å) és més gran que el del nitrogen (0,75 Å). Per l'explicat prèviament es pot concloure que l'anió dihidrogenfosfat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) és més gran que el nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ). Addicionalment, les estimacions de radi iònic del model termoquímic corroboren aquest fet ja que el radi iònic del  $\text{PO}_4^{3-}$  (radi iònic = 2,38) és major que el del  $\text{NO}_3^-$  (radi iònic = 1,89).

Per aquest motiu l'anió dihidrogenfosfat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) tindrà més impediment per creuar les membranes, així el fenomen d'exclusió per la seva mida serà més efectiu i la concentració final assolida serà major.

Quan es treballa a una concentració inicial del 10 % la variació de FC entre nitrats i fosfats és menor que treballant al 5 %. Tot i això, s'obté un FC per fosfats entre un 7,6 % i 8,7 % major que pels nitrats.

Els mecanismes de transport en ED són complexos ja que a més del transport de ions mitjançant corrent elèctric també es dona transport d'ions per difusió i transport d'aigua mes osmosis i electroosmosis. L'estudi d'aquests quatre mecanismes està fora de l'abast de l'estudi ja que es requereix un disseny experimental específic.

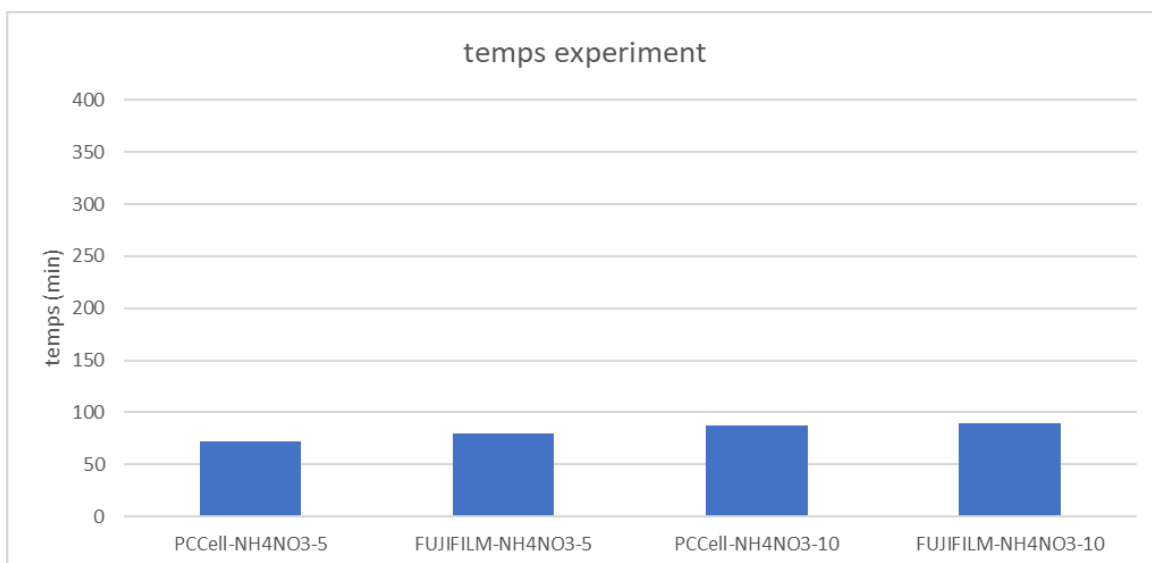
#### 5.4. Temps d'experiment, segons concentració inicial de sal, tipus de sal i membranes utilitzades

S'observen variacions en el temps d'experiment segons l'experiència realitzada. Per aquest motiu s'estudia la relació entre les diferents variables (membrana, sal i concentració) i el temps. En la Taula 9 es recullen els valors de temps per als experiments realitzats.

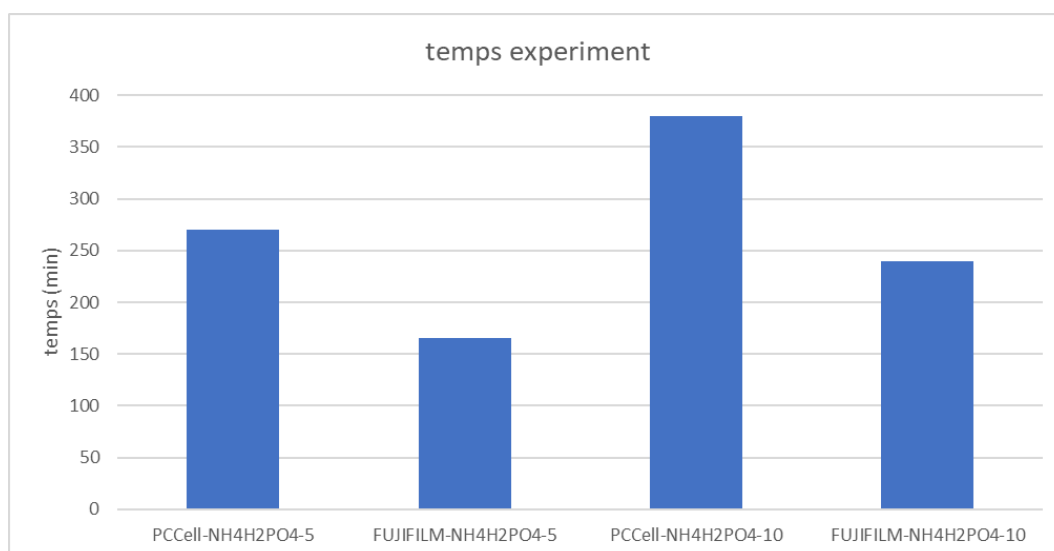
**Taula 9.** Recull dels valors de temps per a tots els experiments realitzats.

Membrana	Sal	Concentració teòrica	$\Delta t$
		(%)	(min)
PCCell	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	5,00 %	72
FUJIFILM	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	5,00 %	80
PCCell	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	10,00 %	87
FUJIFILM	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	10,00 %	90
PCCell	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	5,00 %	270
FUJIFILM	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	5,00 %	165
PCCell	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	10,00 %	380
FUJIFILM	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	10,00 %	240

S'observa una relació entre temps i sal i entre temps i concentració inicial. Es mostra la Figura 19 i 20 per a una millor comprensió i anàlisi.



**Figura 19.** Representació del temps d'experiment pels experiments realitzats en mode discontinu i aigua sintètica, amb  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .



**Figura 20.** Representació del temps d'experiment pels experiments realitzats en mode discontinu i aigua sintètica, amb  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

En la Taula 9 i la Figura 19 es mostren els valors de temps d'experiment pel realitzats amb  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . S'observa que, comparant experiment per experiment, els temps necessaris per als realitzats a una

concentració del 10 % són entre un 12 i un 20 % superiors als necessaris pels realitzats al 5 % (72 i 80 minuts pels de 5 % i 87 i 90 minuts pels de 10 %).

Aquest fet s'explica tenint en compte que, al treballar en mode discontinu, l'experiment es realitza fins assolir un valor de conductivitat aproximadament zero en el corrent de diluït. La conductivitat està directament relacionada amb la concentració d'ions en la dissolució. Per això, mantenint la resta de paràmetres experimentals constants, el temps necessari per passar d'una concentració de sal del 10 % en massa al 0 % ha de ser major al temps necessari per passar de 5 % en massa al 0 %.

La relació entre la diferència de concentració i temps d'experiment no és lineal. En els experiments realitzats en aquest projecte s'ha detectat un patró de comportament sigmoidal que també ha estat observat en altres treballs (37).

En els experiments realitzats amb  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Figura 20) es pot observar que, els temps necessaris pels experiments realitzats a una concentració inicial de sal del 10 % en massa són entre un 40 i un 45 % superiors als necessaris pels realitzats al 5 % (270 i 165 minuts pels de 5 % i 380 i 240 minuts pels de 10 %). L'explicació de la diferència de temps d'experiment és la mateixa pels experiments amb fosfats que amb nitrats.

Addicionalment, en el cas dels fosfats s'ha d'incloure l'efecte de la variable membrana en l'estudi dels resultats. S'observa que amb les membranes FUJIFILM, el temps d'experiment és un 64 % menor treballant a una concentració inicial de sal del 5 % en massa i que és d'un 58 % menor treballant a una concentració inicial de sal del 10 % en massa.

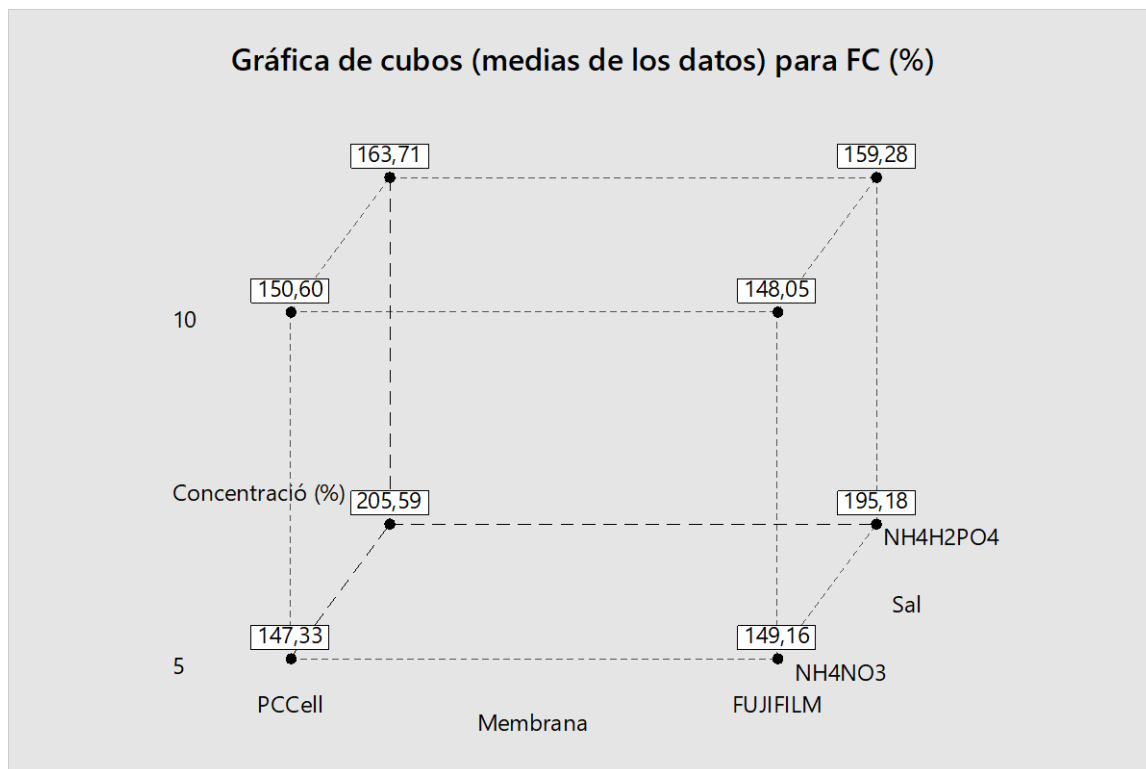
L'últim factor que resta per analitzar és la influència del tipus de sal. S'observa que el temps necessari dels experiments amb  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (temps mig = 264 minuts) és major que dels de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (temps mig = 82 minuts). Aquest fet pot estar relacionat amb el tipus d'àcid del que prové la sal. L'àcid nítric és més fort que el fosfòric, pel que la seva base conjugada serà més dèbil. Per aquest motiu, en aplicar una diferència de potencial igual, el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es dissociarà més fàcil i ràpidament que el  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . A més a més, com es comenta en la Taula 7, s'observa que l'anió nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) és més petit que el dihidrogenfosfat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) pel que la seva transferència a través de les membranes és més fàcil.

## 5.5. Estudi estadístic del FC

Minitab permet observar la influència de les diferents variables o factors (concentració inicial de sal, sal i membranes utilitzades) en la resposta (el FC) i la interacció entre ells mitjançant diferents gràfics i representacions.

En la Figura 21 es representa el diagrama de cub obtingut mitjançant Minitab, en que cada eix representa una de les variables estudiades i el valor del vèrtex és la resposta (FC en aquest cas).



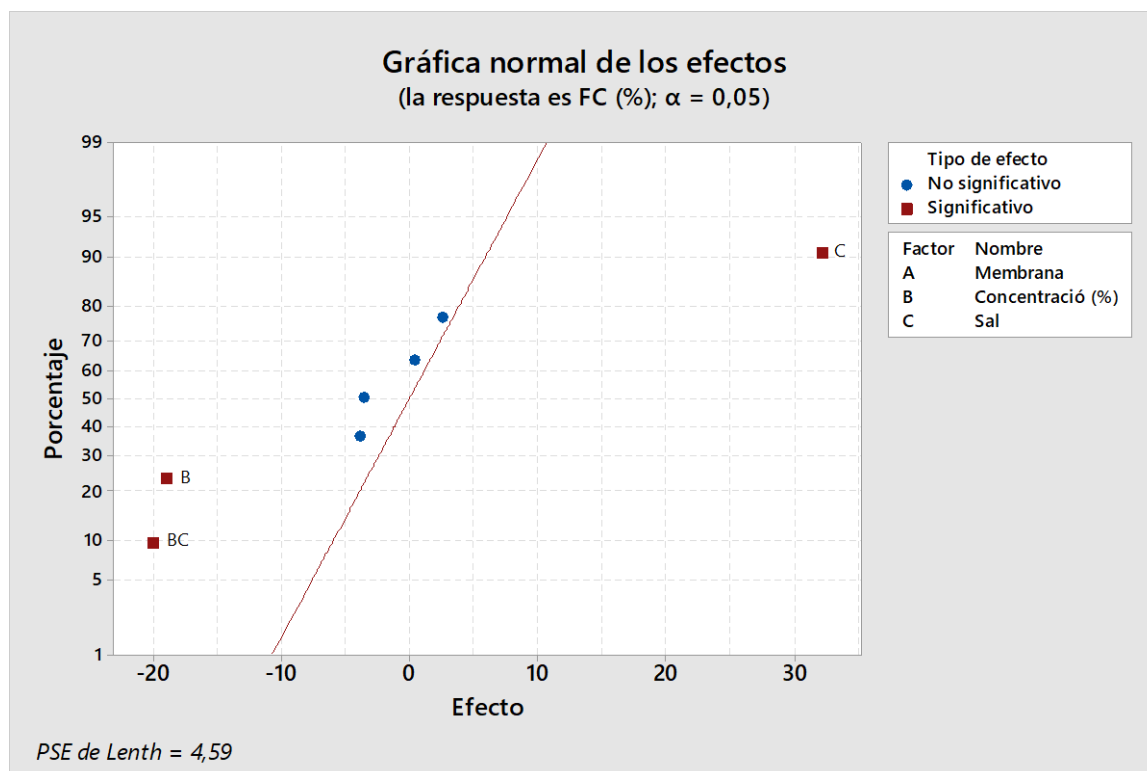


**Figura 21.** Diagrama de cub per als experiments realitzats per FC realitzat mitjançant Minitab.

Es pot observar ràpidament que el major FC (206 %) s'obté per aquell experiment on s'utilitza  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  al 5 % amb membranes de la casa comercial PCCell. També es corrobora que el FC amb fòsfats és major que amb nitrats mentre que les diferències en utilitzar diferents membranes i concentracions no són tan importants.

L'estudi de la significança dels efectes permet assignar un valor a aquestes diferències i avaluar-les. Aquest estudi es pot visualitzar amb la representació en un diagrama de paper normal i amb un diagrama de Pareto. Els dos diagrames permeten determinar quins efectes són significatius però representen la informació diferentment. El model utilitzat pren un p-valor del 5 % per a determinar la normalitat del valor d'un efecte.

Amb la representació en paper normal es distribueixen les dades en un pla on l'eix x representa els valors de les variables estudiades (efectes de cada factor) i l'eix y representa la freqüència relativa acumulada. Amb els parells de punts s'obté una recta de distribució normal. Els punts (efectes) allunyats d'aquesta recta són els efectes significatius.

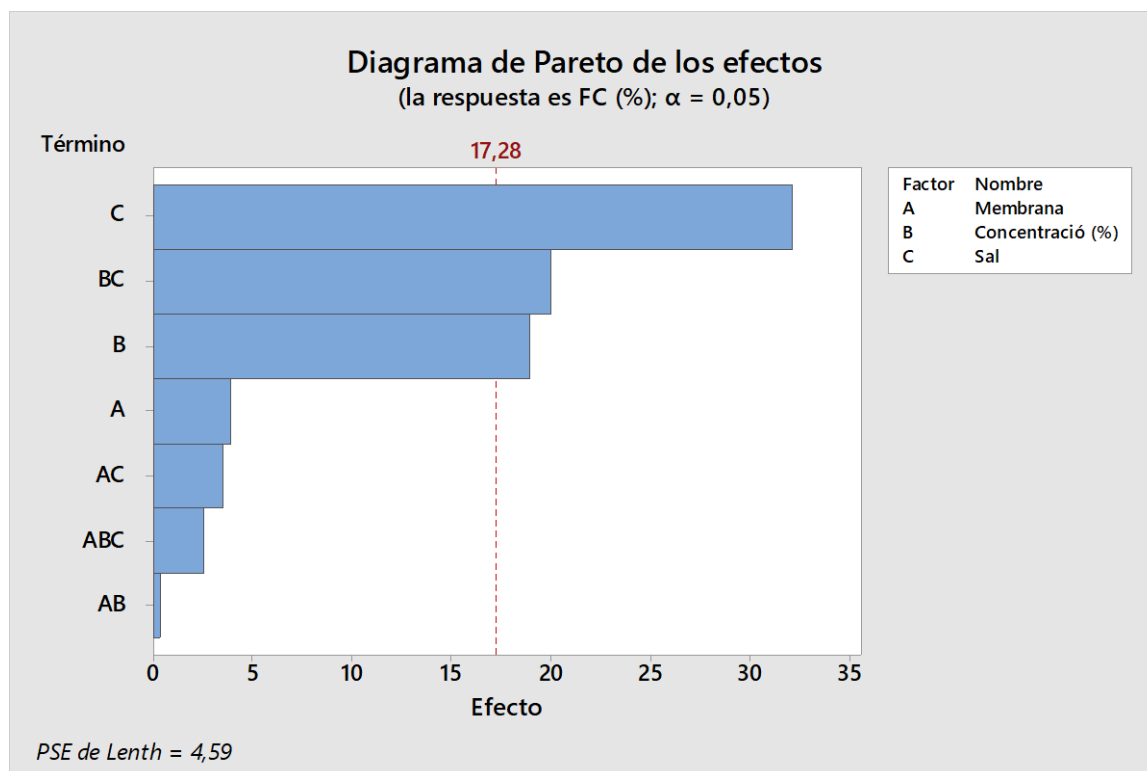


**Figura 22.** Gràfic normal dels efectes per a l'estudi del FC realitzat mitjançant Minitab.

En aquest cas, els resultats mostren que els factors amb efectes significatius són el tipus de sal, la concentració de la mateixa i la interacció entre la concentració i el tipus de sal, confirmant així els resultats experimentals descrits en anteriors apartats.

En el cas del diagrama de Pareto, es visualitzen els valors de l'efecte de cada factor i s'estableix el límit que permet determinar si un efecte és significatiu.

El p-valor representa la probabilitat que l'obtenció d'un resultat permeti rebutjar una hipòtesi nul·la. En aquest cas, la hipòtesi nul·la que s'intenta rebutjar és que els efectes i les seves interaccions no tenen una influència significativa en els resultats. Per tant, si s'obté un valor de l'efecte superior al p-valor, es pot rebutjar la hipòtesi nul·la (que l'efecte no és significatiu) amb una risc d'error equivalent al p-valor. Amb el model utilitzat en aquest cas es pren un p-valor del 5 % per a determinar la normalitat del valor d'un efecte.



**Figura 23.** Diagrama de Pareto dels efectes per a l'estudi del FC realitzat mitjançant Minitab.

Amb els resultats obtinguts, el valor límit a partir del qual es pot determinar que un efecte és significatiu (amb un p-valor del 0,05) és 4,84. Es determina que el tipus de sal (C), la concentració de la sal (B) i la interacció entre la concentració i la sal (BC), són els factors amb efectes significatius. Els valors dels efectes dels factors i les seves interaccions es mostren en la Taula 10, tot ressaltant els significatius:

**Taula 10.** Resum amb el càlcul dels efectes per FC realitzat mitjançant Minitab.

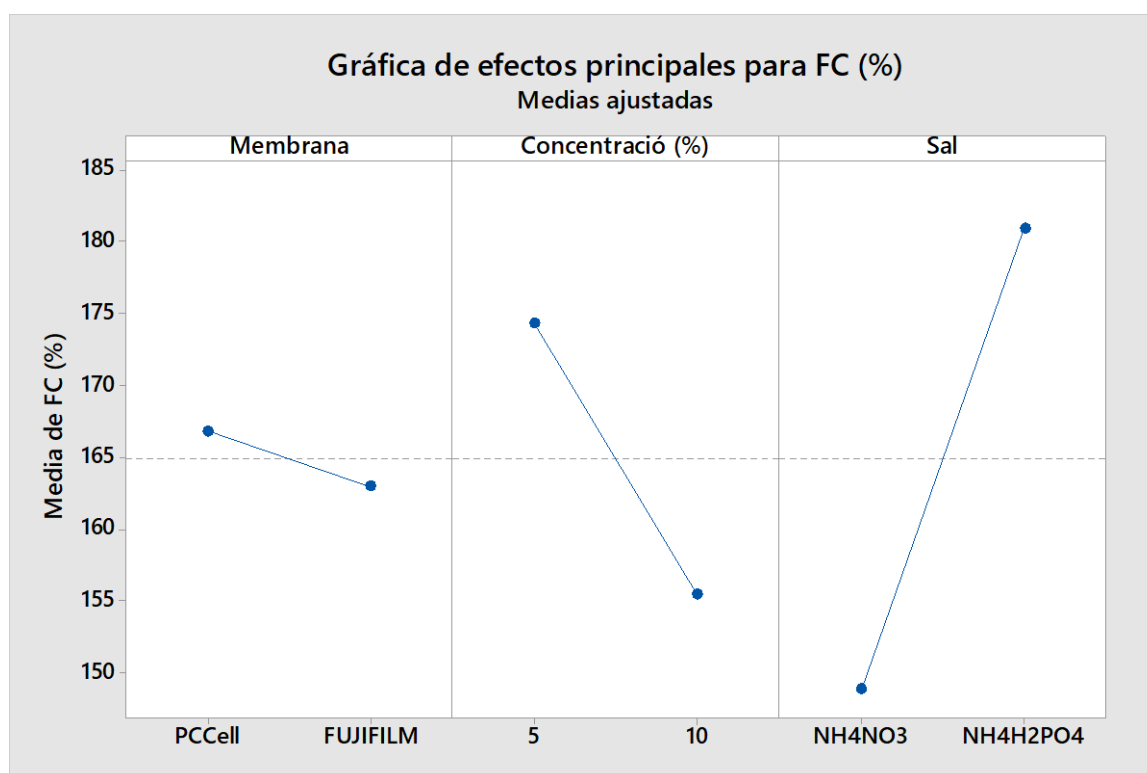
Terme	Efecte	Significatiu
Membrana	-3,89	No
Concentració (%)	-18,90	Si
Sal	32,16	Si
Membrana·Concentració (%)	0,40	No
Membrana·Sal	-3,53	No
Concentració (%)·Sal	-19,98	Si
Membrana·Concentració (%)·Sal	2,59	No

Així es pot observar que el tipus de sal és el factor amb l'efecte més significatiu (32,16) en el que els fosfats tenen un efecte positiu sobre el FC (obtenen major valor de FC) i els nitrats, negatiu (obtenen menor valor de FC).

L'efecte de la concentració és significatiu (-18,90) però menor a l'efecte del tipus de sal (32,16) i a l'efecte de la interacció entre la concentració i la sal (-19,98). S'observa que el FC a una concentració del 5 % és major que al 10 %.

Finalment també es comprova que, tot i que l'efecte del tipus de membrana no és significatiu (-3,89), el FC emprant les membranes PCCell és major que utilitzant les FUJIFILM.

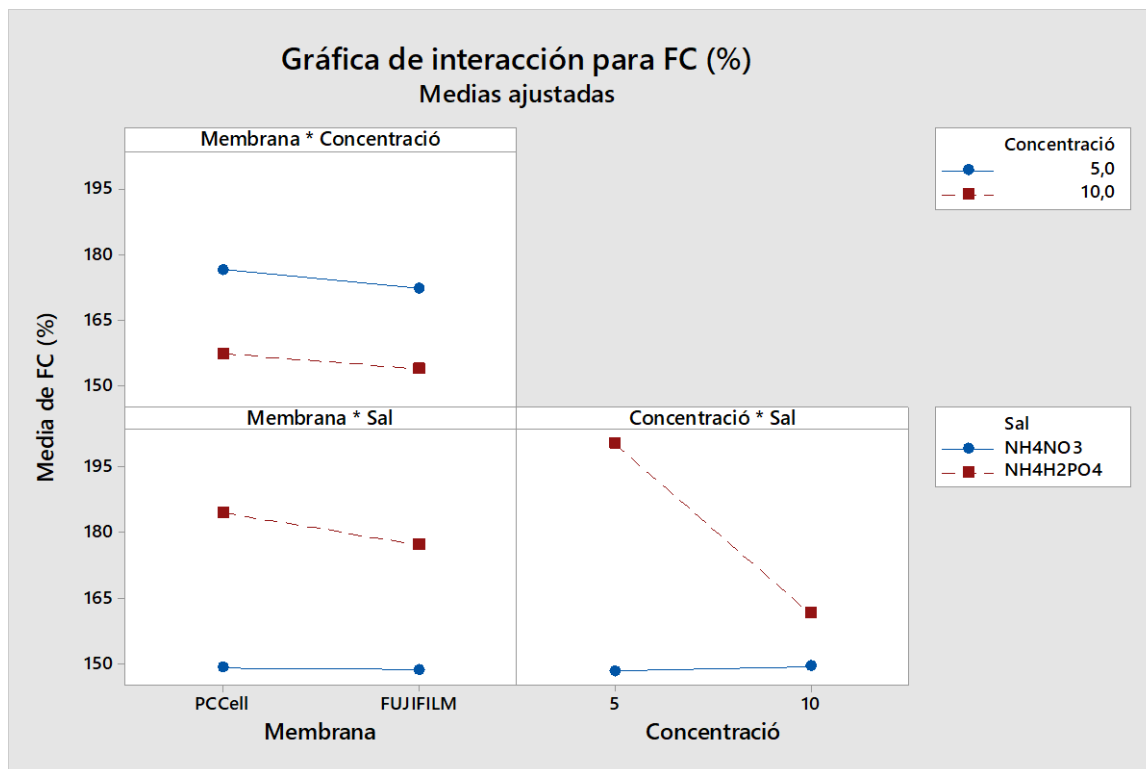
La relació entre efecte i resposta es visualitza en el gràfic d'efectes principals (Figura 24).



**Figura 24.** Gràfic dels efectes principals per a l'estudi del FC realitzat mitjançant Minitab.

Així s'observa que, en usar membranes FUJIFILM, la resposta (FC) és menor (FC mig de 163 % aproximadament) que en usar PCCell (FC mig de 167 % aproximadament). En treballar a concentració inicial de sal del 10 % en massa, la resposta és major (FC mig de 175 % aproximadament) que en treballar a concentració inicial de sal del 5 % en massa (FC mig de 155 % aproximadament). En treballar amb nitrats, la resposta és menor (FC mig de 150 % aproximadament) que en treballar amb fosfats (FC mig de 180 % aproximadament).

Les interaccions s'estudien en profunditat tot utilitzant els gràfics d'interacció (Figura 25).

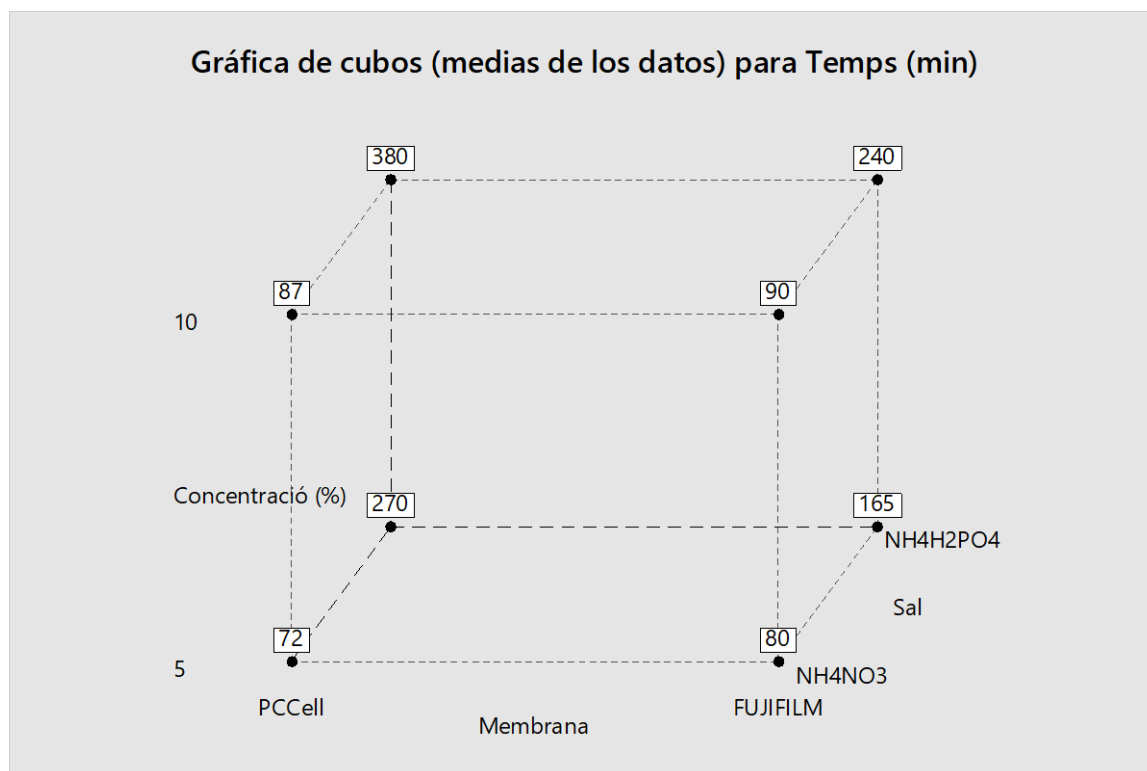


**Figura 25.** Gràfic de les interaccions per a l'estudi del FC realitzat mitjançant Minitab.

Tal i com avançaven els diagrames de Pareto i de representació en paper probabilístic normal, la única interacció significativa és la que es dona entre el tipus de sal i la seva concentració. S'observa que en utilitzar nitrats, el FC és gairebé independent de la concentració i de la membrana. En canvi, en el cas d'utilitzar fosfats, el FC és major treballant a una concentració del 5 % que al 10 %.

## 5.6. Estudi estadístic del temps d'experiment

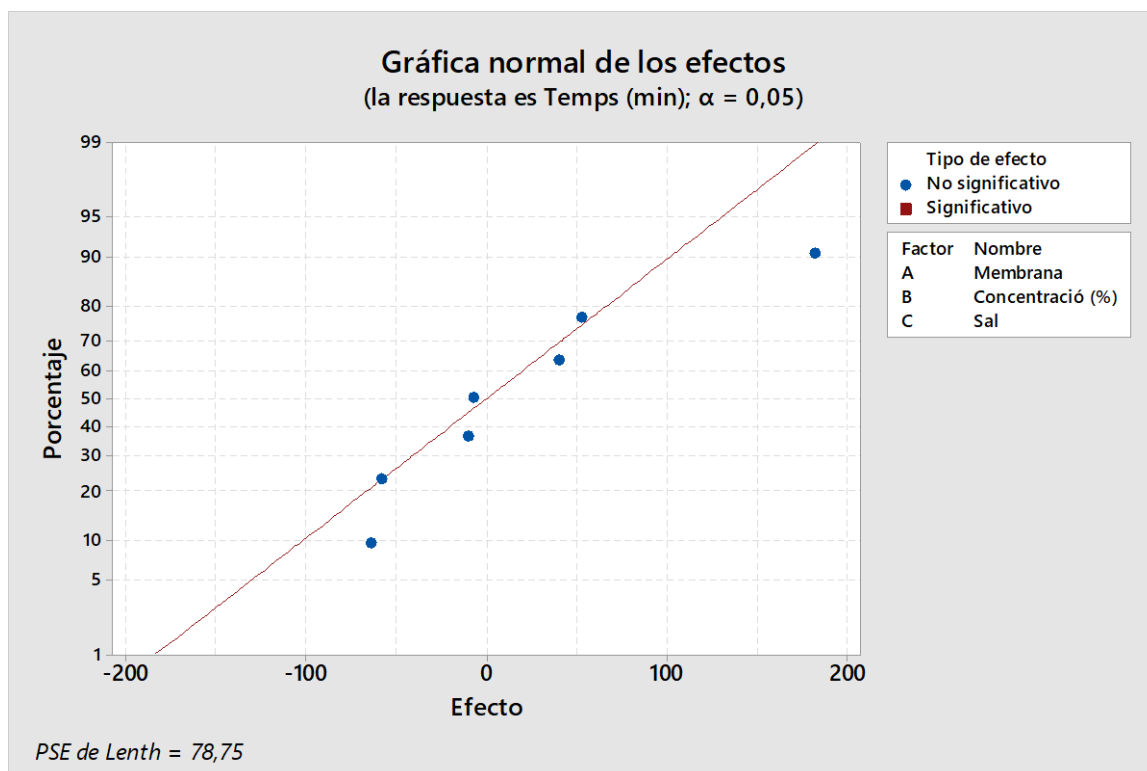
La Figura 26 mostra el diagrama de cub obtingut mitjançant Minitab per al cas en que la resposta estudiada és el temps d'experiment, tenint en compte els mateixos factors (concentració inicial de sal, tipus de sal i membranes utilitzades).



**Figura 26.** Diagrama de cub per als experiments realitzats per a l'estudi del temps d'experiment realitzat mitjançant Minitab.

Es pot observar que el major temps d'experiment (380 minuts) s'obté utilitzant  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  al 10 % amb membranes PCCell. Es corrobora que el temps usant sals de fosfats és major que amb les de nitrats.

Amb el gràfic en paper normal es representen els valors de les variables estudiades (efectes de cada factor) i la seva freqüència relativa acumulada. Els punts (efectes) allunyats de la recta de distribució normal són els efectes significatius.

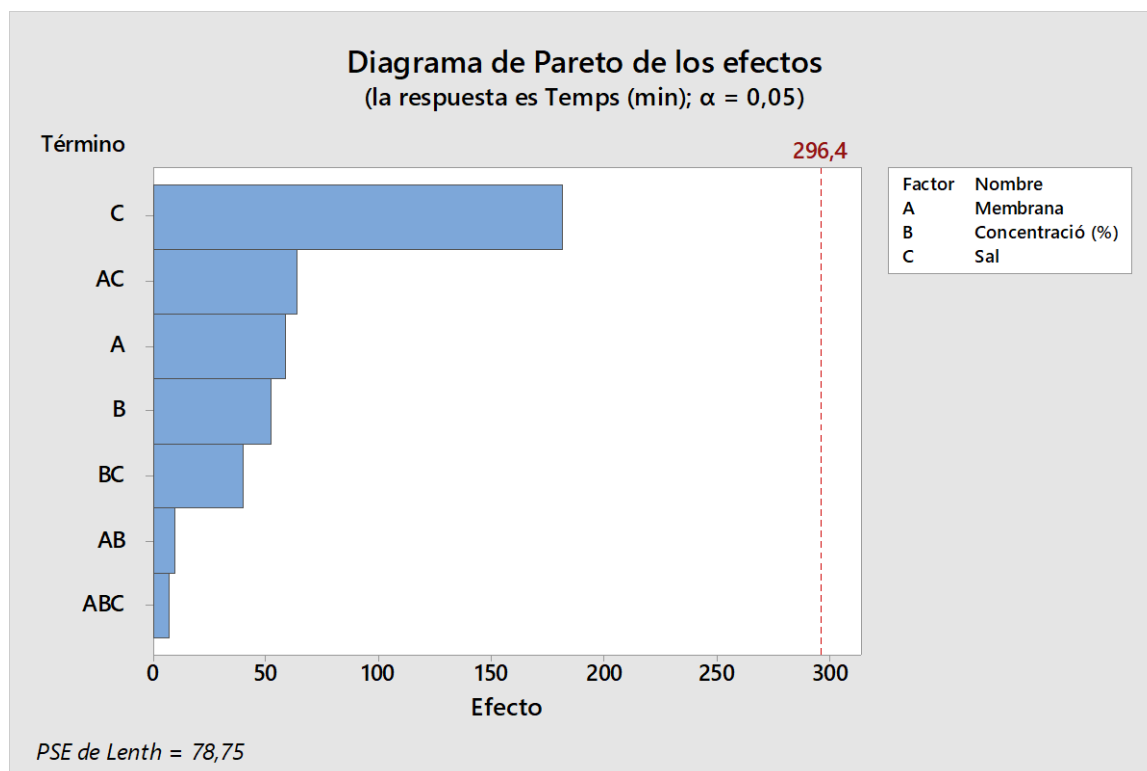


**Figura 27.** Gràfic normal dels efectes per a l'estudi del temps d'experiment realitzat mitjançant Minitab.

En aquest cas, els gràfic normal mostra que no hi ha cap factor ni interacció de factors amb un efecte que sigui significatiu. Els valors exactes es recullen en la Taula 11:

**Taula 11.** Resum amb el càlcul dels efectes per al temps d'experiment realitzat mitjançant Minitab.

Terme	Efecte
Membrana	-58,50
Concentració (%)	52,50
Sal	181,50
Membrana·Concentració (%)	-10,00
Membrana·Sal	-64,00
Concentració (%)·Sal	40,00
Membrana·Concentració (%)·Sal	-7,50

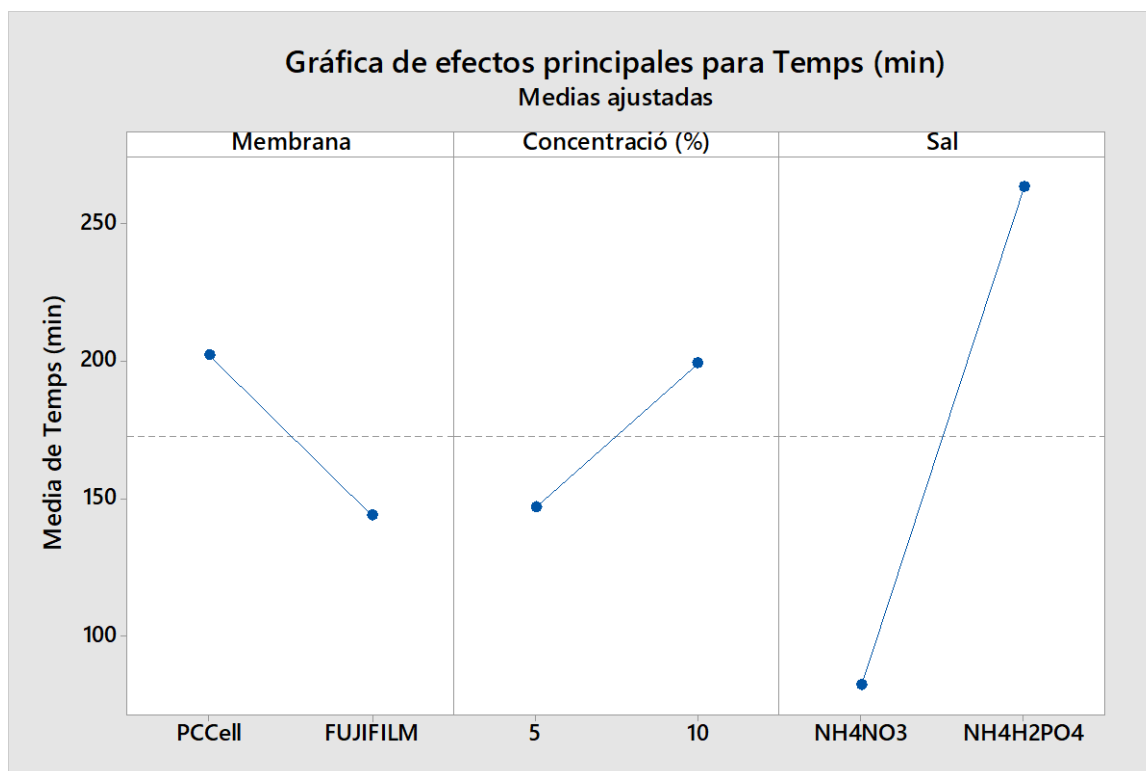


**Figura 28.** Diagrama de Pareto dels efectes per a l'estudi del temps d'experiment realitzat mitjançant Minitab.

El diagrama de Pareto estableix que el valor límit de significança (amb un p-valor del 0,05) és 296,4. S'observa que no hi ha factors ni interaccions amb efectes significatius.

La relació entre efecte i resposta es visualitza en el gràfic d'efectes principals (Figura 29).



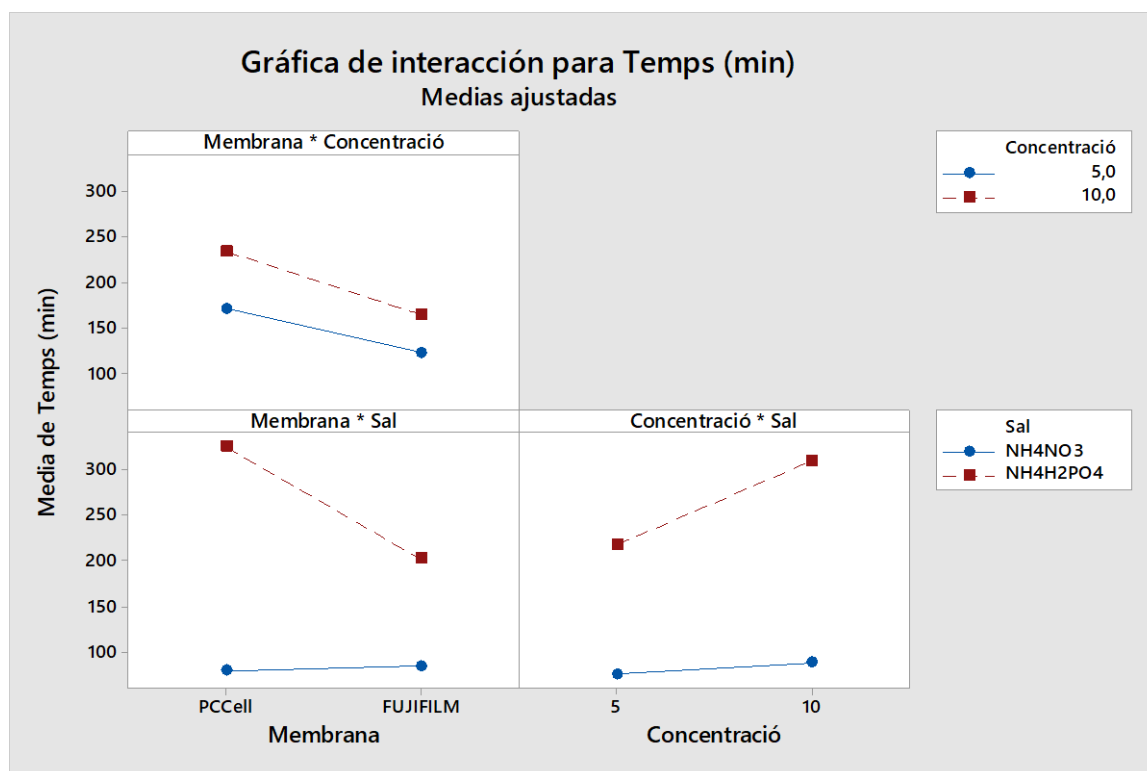


**Figura 29.** Gràfic dels efectes principals pel temps realitzat mitjançant Minitab.

Finalment també es comprova que la concentració té un efecte positiu (major temps d'experiment al 10 % que al 5 %).

Així s'observa que, en usar membranes PCCell, la resposta és major (temps mig d'experiment de 200 minuts aproximadament) que en usar FUJIFILM (temps mig d'experiment de 140 minuts aproximadament). En treballar a concentració inicial de sal del 10 % en massa, la resposta és major temps mig d'experiment de 200 minuts aproximadament) que en treballar a concentració inicial de sal del 5 % (temps mig d'experiment de 140 minuts aproximadament). Finalment, s'observa que els al treballar amb nitrats, el temps mig d'experiment és de 90 minuts aproximadament i al treballar amb fosfats, de 260 minuts aproximadament.

Els gràfics d'interacció (Figura 30) permeten visualitzar la significança de la influència de les interaccions entre efectes.



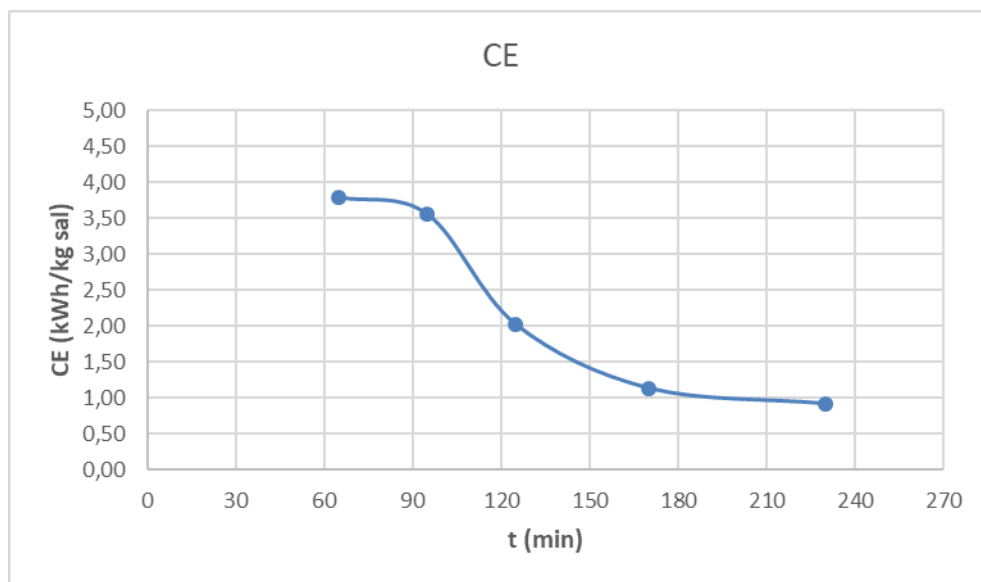
**Figura 30.** Gràfic de les interaccions per a l'estudi del temps d'experiment realitzat mitjançant Minitab.

Tal i com avança el diagrama de Pareto, la interacció més destacable és la que es dona entre membrana i sal. S'observa que en utilitzar nitrats, el temps és independent de la membrana usada. En canvi, en el cas d'utilitzar fosfats, el temps és major treballant amb PCCell que amb FUJIFILM. Al contrari, s'observa que la interacció membrana-concentració és molt poc significativa, ja que sempre es segueix la mateixa tendència, major temps per a concentració inicial de sal del 10 % en massa que per a concentració inicial de sal del 5 % en massa i major temps per PCCell que per FUJIFILM. Finalment, la interacció entre concentració i sal permet veure que en el cas d'usar nitrats la concentració no influeix en el temps d'experiment i en el cas d'usar fosfats, el temps a concentració inicial de sal del 10 % en massa és superior que el temps a concentració inicial de sal del 5 % en massa.

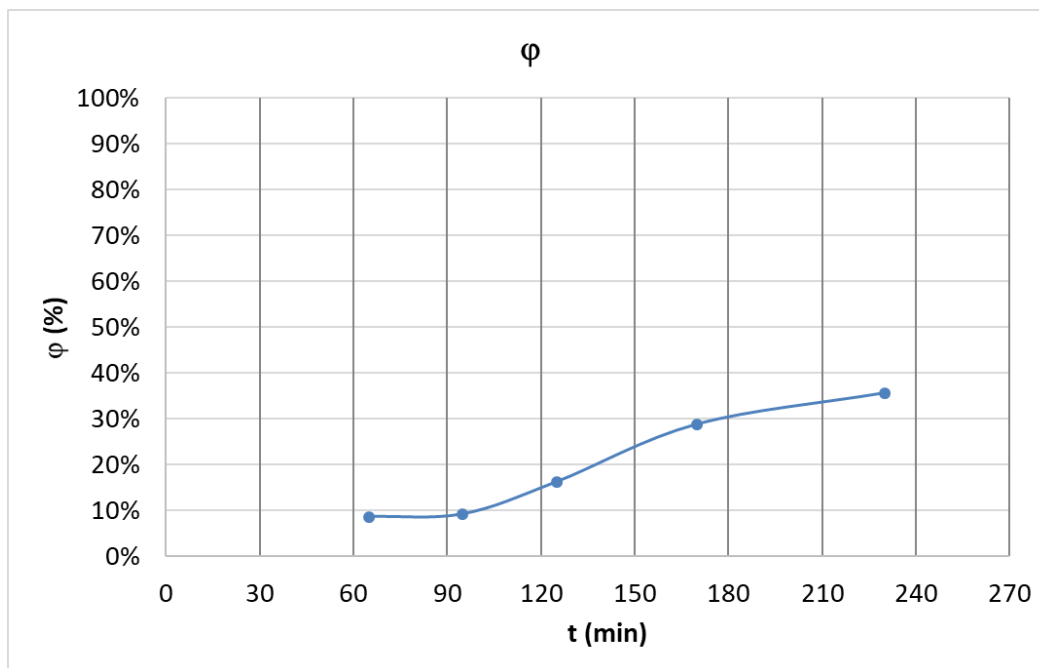
### 5.7. Consum energètic (CE) i rendiment faràdic ( $\phi$ )

L'estudi del consum energètic i del rendiment faràdic (instantani i total) permet avaluar la viabilitat i efectivitat dels experiments realitzats.

El CE representa el consum específic d'electricitat (kWh/kg sal). El seu valor instantani quantifica, des d'un punt de vista energètic, el cost de generar la sal mitjançant el procés de separació d'ED. El rendiment faràdic reflexa l'eficiència amb la que es duu a terme el procés. Seguidament (Figura 31 i 32) es mostra l'exemple d'aquest estudi per a un experiment ja que tots els resultats experimentals de CE i rendiment segueixen el mateix patró. Aquest en concret ha estat realitzat amb fosfats a una concentració inicial de sal del 5 % en massa i utilitzant membranes PCCell.



**Figura 31.** Evolució del CE de l'experiment estudiat en funció del temps.

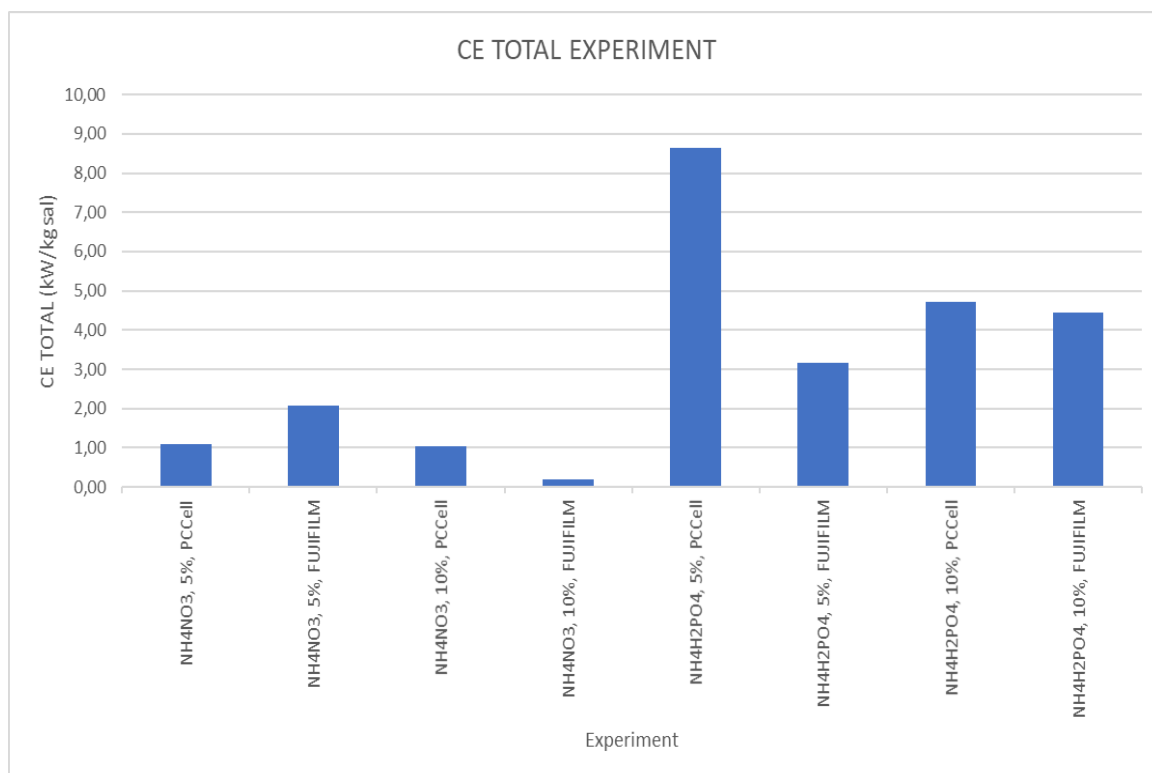


**Figura 32.** Evolució del rendiment faràdic de l'experiment al llarg del temps.

En la Figura 31 s'observa que el CE entre els 60 i 100 minuts de l'experiment és major que el de la segona part de l'experiment (a partir de 100 minuts). Això es deu a que en el primer tram (fins als 100 minuts) la variació de concentració és baixa (increment del 0,92 %) i, conseqüentment, el consum específic d'energia (CE) és elevat. A mesura que la variació de la concentració augmenta, disminueix el consum específic d'energia, tal i com s'observa en el segon tram d'experiment, entre els 100 i els 250 minuts.

Hi ha una relació inversa entre CE i rendiment faràdic ja que un major consum energètic comporta que el procés no sigui eficient. Les dades corroboren que durant els instants inicials, l'augment de concentració de sal és feble, pel que s'obté un CE elevat i un rendiment faràdic baix.

Per a avaluar el comportament global de cada experiment i fer una comparació entre ells cal calcular el CE total, integrant la corba de CE instantani per tota la durada de l'experiment. A continuació (Figura 33) es mostra el gràfic corresponent al CE total per a cada experiment.



**Figura 33.** Gràfic del CE total per a tots els experiments.

S'observa que el CE pels fosfats és entre 4 i 20 vegades superior (comparant experiment per experiment) al CE de nitrats. Per això cal relacionar les dades de CE amb les de temps d'experiment. En la Taula 12 es mostra el recull de dades obtingudes:

**Taula 12.** Resum dels valors de CE total per als experiments.

	CE total experiment	Temps experiment
	(kW/kg sal)	(min)
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 5 %, PCCell	1,11	72
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 5 %, FUJIFILM	2,07	80
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 10 %, PCCell	1,05	87
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 10 %, FUJIFILM	0,19	90
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 5 %, PCCell *	8,65 *	270 *
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 5 %, FUJIFILM	3,16	165
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 10 %, PCCell	4,72	380
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 10 %, FUJIFILM	4,45	240

\* Dades corresponents a la Figura 31 i 32.

Amb les dades de la Taula 12 es pot comprovar la relació directa que hi ha entre temps d'experiment i CE total. En general, a major temps d'experiment, major CE total.

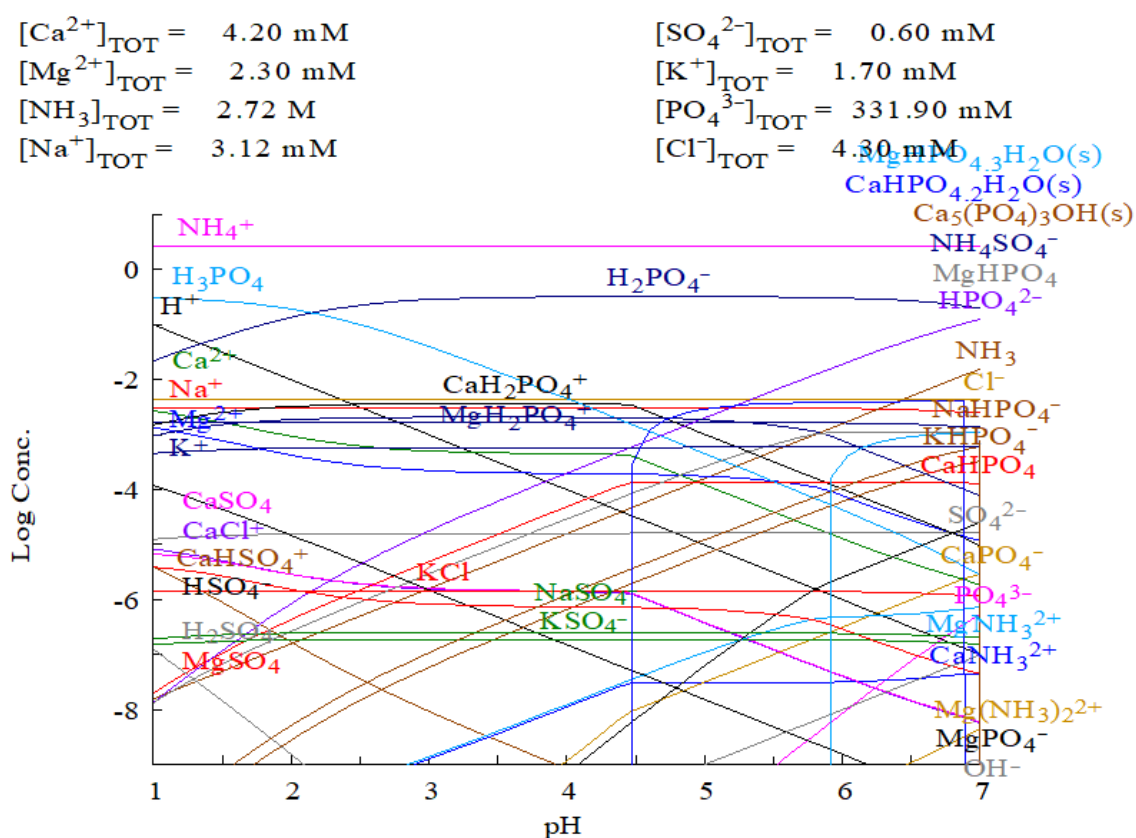
Adicionalment, s'observa que, comparant experiment per experiment, el CE total per als nitrats és menor que per als fosfats. Això pot ser degut a que al tractar-se d'una sal d'àcid més fort, el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es dissocia més fàcil i ràpidament que el  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Conseqüentment, a una mateixa diferència de potencial, amb nitrats s'aconseguirà una major separació que l'aconseguida per als fosfats. A més a més, ja s'ha observat que els experiments amb fosfats són més llargs que amb nitrats. Com que el consum total és la suma de tots els consums instantanis al llarg de l'experiment, a igual CE instantani i rendiment, l'experiment més llarg tindrà un major CE total.

Els valors de CE instantanis obtinguts (entre 1 i 4 kWh/kg sal) són similars als obtinguts en altres experiències amb altres sals (2 a 5 kWh/kg  $\text{CuSO}_4$ ) (22).

Per al rendiment faràdic instantani també s'obtenen resultats comparables als obtinguts en altres experiències amb altres sals ( $\text{CuSO}_4$ ) amb valors compresos entre el 10 % i el 50 % (22). Per aquest motiu es pot concloure que la planta d'ED respon de manera normal durant el tractament de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  i  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

## 5.8. Electrodiàlisis amb aigua real

S'ha realitzat un experiment amb aigua real provinent de l'EDAR del Prat i que ha estat sotmesa a una etapa de preconcentració amb el LLMC al laboratori. A partir de les dades de composició de l'aigua real prèviament presentades i gràcies a l'ús del software HYDRAMEDUSA s'ha pogut crear un diagrama logarítmic de les concentracions dels diferents ions i compostos iònics, en funció del pH, per a aquesta mostra d'aigua real. Es pot observar que hi ha una gran quantitat de ions i compostos iònics presents en la mostra. Degut a la gran quantitat d'espècies, es centra l'estudi en el rang de rang de treball dels experiments realitzats,  $\text{pH} < 7$ , Figura 34:

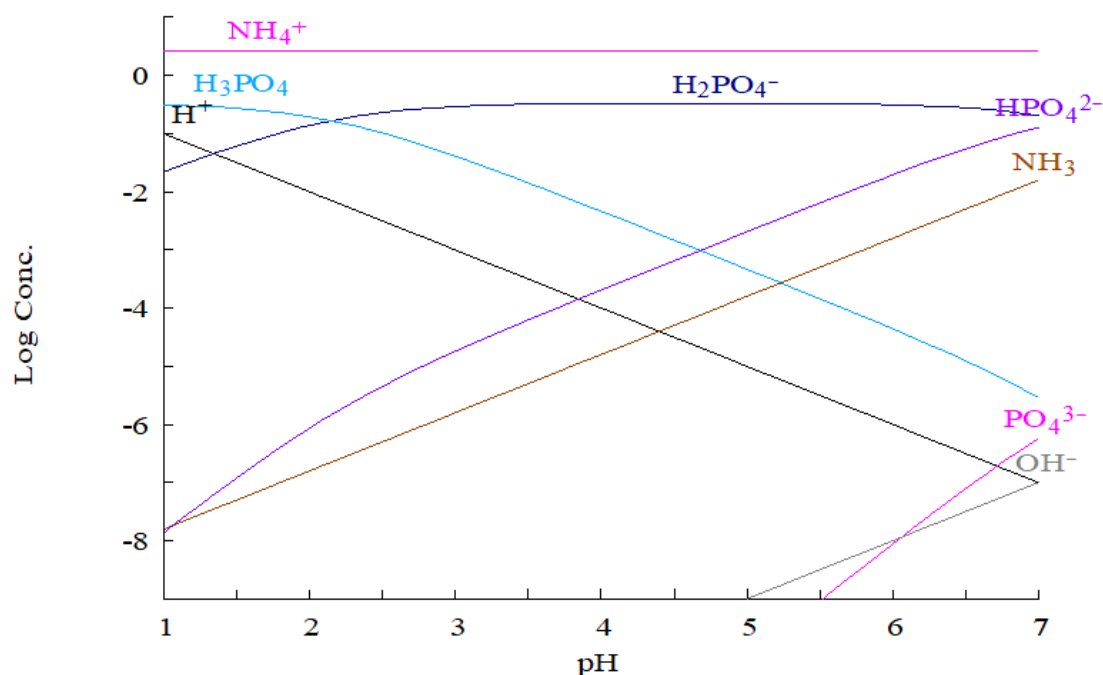


**Figura 34.** Diagrama logarítmic de les concentracions dels diferents ions i compostos iònics, en funció del pH, per a la mostra d'aigua real, pH: 0 - 7, realitzat amb el software HYDRAMEDUSA.

S'observa que, principalment, hi ha  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . També es troba una quantitat significativa i aproximadament constant aproximadament de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Mg}^{2+}$ . En  $\text{pH} < 2$  (valors no assolits durant les experiències)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  predomina sobre  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i per  $\text{pH} > 7$  (valors no assolits durant les experiències)  $\text{HPO}_4^{2-}$  predomina sobre  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Comparant el diagrama de l'aigua amb el corresponent a l'aigua

sinètica (Figura 36) s'observa que en el primer cas hi ha un major nombre de ions i compostos iònics, fet que incrementa la conductivitat de l'aigua i afavoreix el procés d'ED.

$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.00$	$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 0.00$
$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.00$	$[\text{K}^+]_{\text{TOT}} = 0.00$
$[\text{NH}_3]_{\text{TOT}} = 2.72 \text{ M}$	$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 331.90 \text{ mM}$
$[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 0.00$	$[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 0.00$

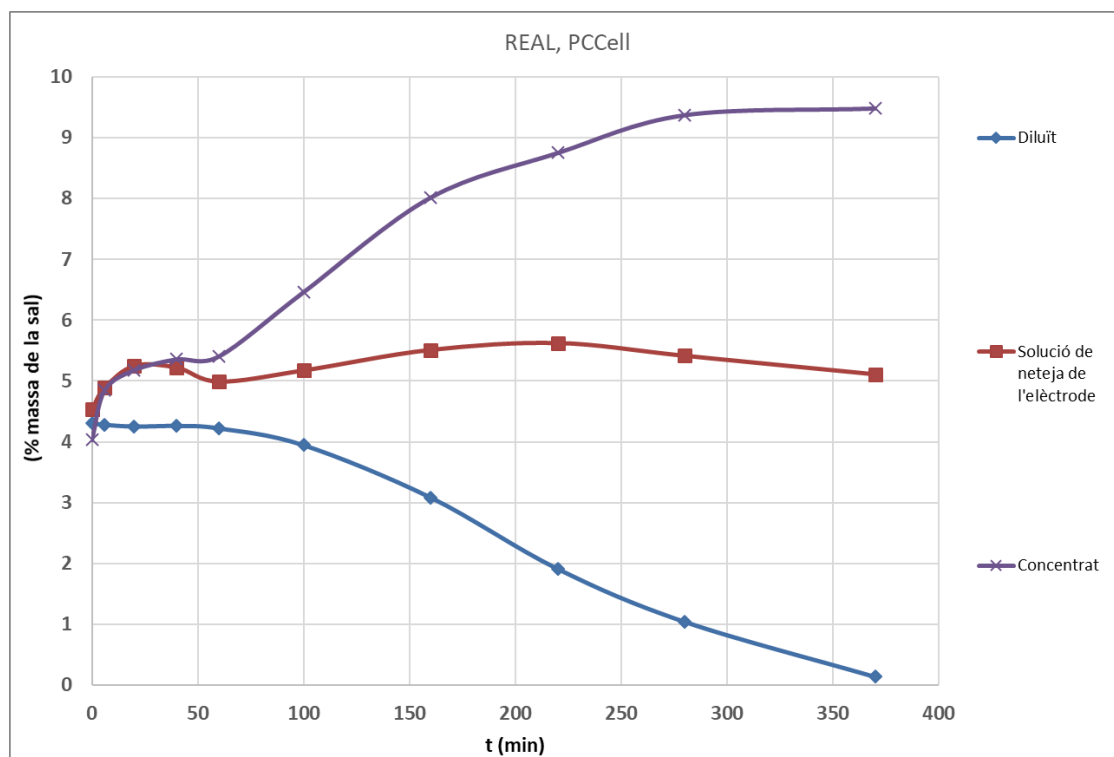


**Figura 35.** Diagrama logarítmic de les concentracions dels diferents ions i compostos iònics, en funció del pH, per a la mostra d'aigua sinètica, pH: 0 - 7, realitzat amb el software HYDRAMEDUSA.

L'experiment amb aigua real s'ha dut a terme en les condicions d'operació òptimes, en les que s'ha obtingut un major FC treballant amb aigua sinètica, utilitzant membranes PCCell.

El perfil de concentracions de la sal d'amoni ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  en aquest cas) observat durant l'experiment en cada corrent és el que es mostra en la Figura 36.





**Figura 36.** Perfil de concentracions de l'experiment.

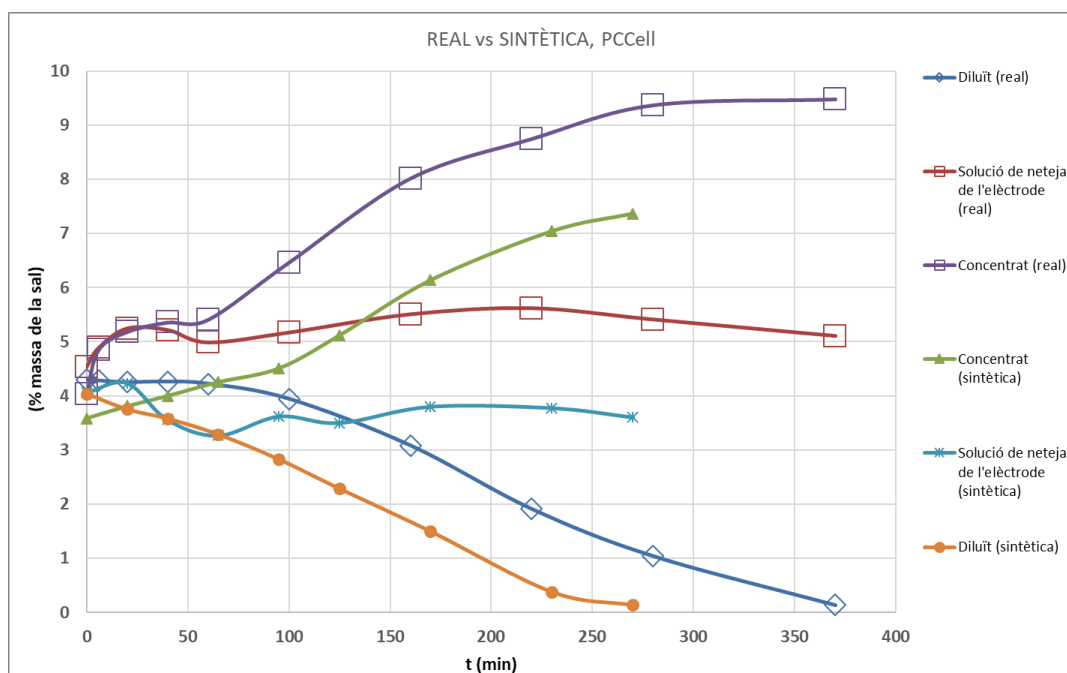
El comportament observat segueix la tendència esperada. La concentració assolix el que es pot anomenar com a saturació a partir de  $t = 280$  minuts, instant a partir del que ja no s'aconsegueix concentrar més la dissolució tractada.

## 5.9. Factor de concentració, FC

S'ha estudiat el FC per aquest experiment realitzat amb aigua real per a poder comparar amb els dels experiments amb aigua sintètica. Es compararan els resultats de l'experiment amb aigua real amb els resultats del realitzat amb aigua sintètica, amb sal de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  al 5 %, utilitzant les mateixes membranes (PCCell). Els resultats obtinguts són els que es mostren en la Taula 13.

**Taula 13.** Resum dels valors de concentració per l'experiment amb aigua real.

Membrana	Sal	Concentraci ó teòrica	Tipus aigua	Concentraci ó inicial diluït	Concentraci ó final diluït	Concentraci ó inicial elèctrode	Concentraci ó final elèctrode	Concentraci ó inicial concentrat	Concentraci ó final concentrat	$\Delta t$	Factor de concentració (FC)
		(%)	-	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(min)	(%)
PCCell	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	5 %	Real	4,30 %	0,13 %	4,53 %	5,11 %	4,03 %	9,48 %	380	235 %
PCCell	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	5 %	Sintètica	4,04 %	0,14 %	4,06 %	3,61 %	3,58 %	7,36 %	270	206 %



**Figura 37.** Perfil de concentracions de la sal per a l'experiment amb aigua real i amb aigua sintètica.

S'observa un mateix patró de comportament en els dos casos. Es pot comprovar que es dona un estat inicial de transició; en el cas de l'aigua real, entre 0 i 60 minuts, i en el de l'aigua sintètica, entre 0 i 100 minuts.

També s'aprecia que en el cas de treballar amb aigua real, el procés de concentració permet assolir valors finals més elevats. Per a  $t = 280$  minuts, amb aigua real, la concentració en massa és del 9 %; amb aigua sintètica, en aquest mateix instant, la concentració és del 7,4 % en massa. Aquest millor comportament detectat al treballar amb aigua real pot ser degut al fet que l'aigua real conté més ions, els quals augmenten la conductivitat i afavoreixen el procés d'electrodiàlisi, tot permetent una millor transferència del corrent elèctric.

Finalment, observant la similitud entre els dos casos, es pot concloure que els resultats obtinguts treballant amb aigua sintètica també són aplicables amb aigua real.

## 5.10. Temps d'experiment

Analitzant el temps d'experiment total per cada cas es pot concloure que, per a l'aigua real, el temps d'experiment és major que per a l'aigua sintètica (Taula 14).

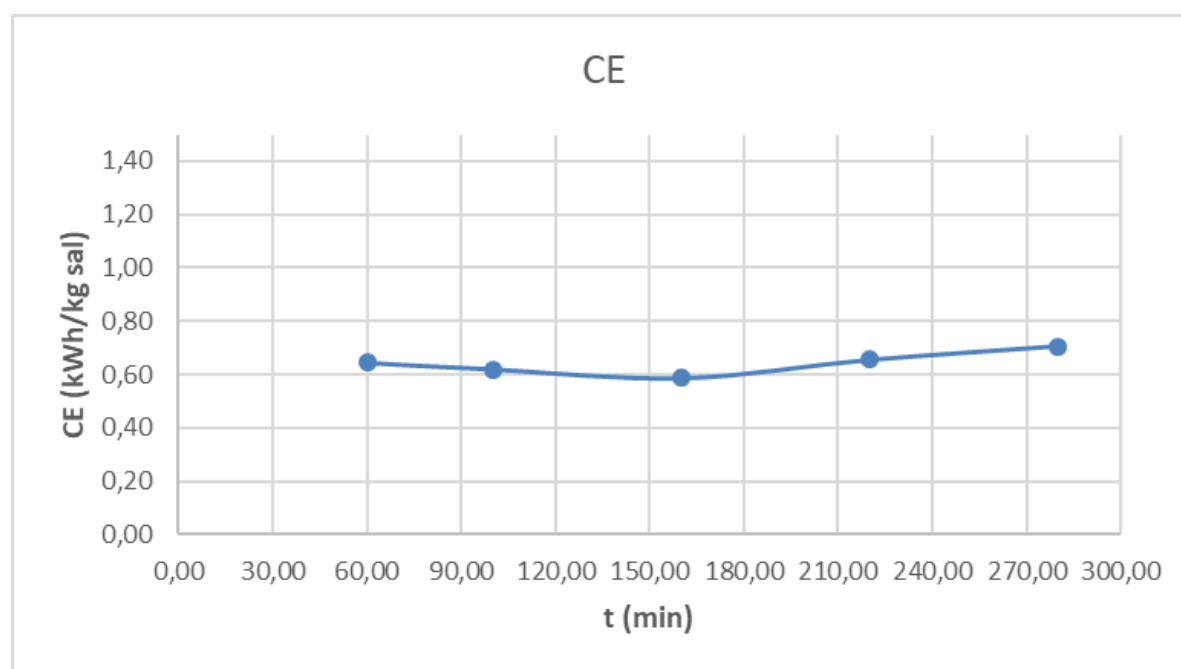
**Taula 14.** Resum dels temps d'experiment.

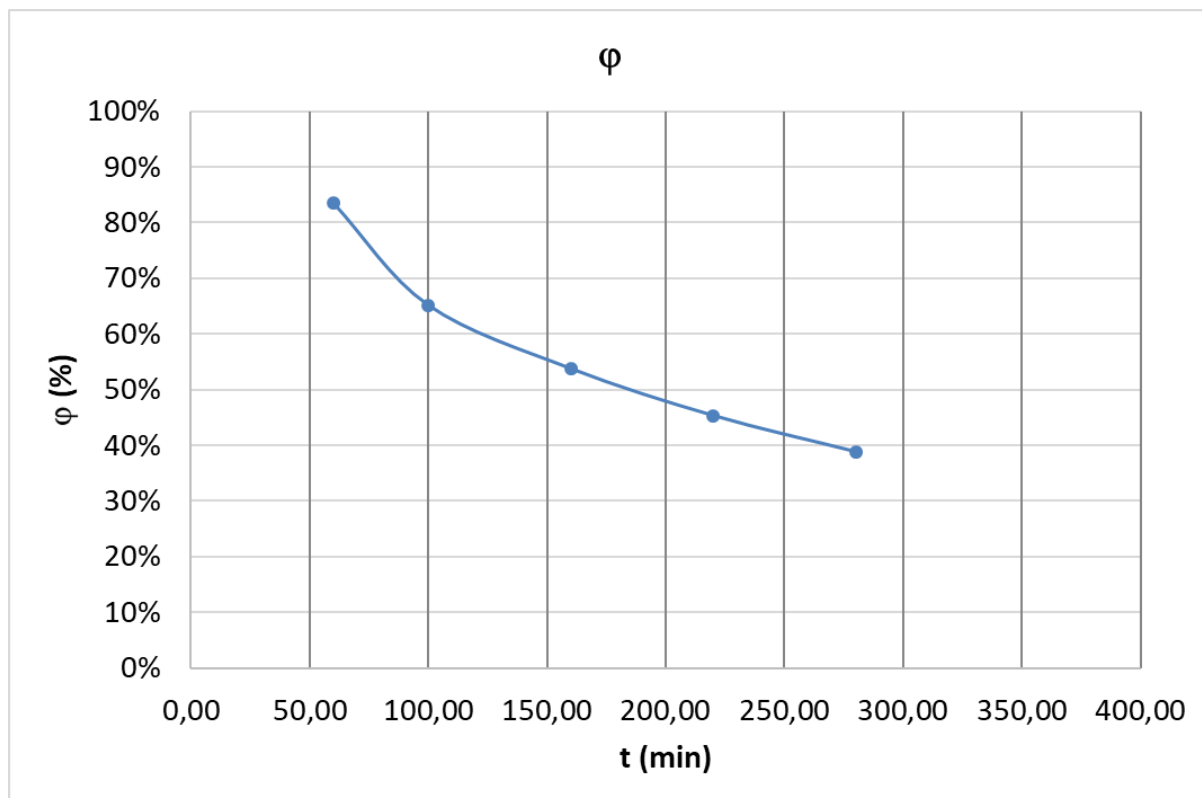
Experiment	$\Delta t$
	(min)
Aigua sintètica	270
Aigua real	380

Cal tenir en compte que en l'experiment amb aigua real, la concentració màxima es manté estable a partir de l'instant  $t = 280$  minuts. Entre  $t = 280$  minuts i  $t = 380$  minuts (instant final de l'experiment) la concentració del corrent de concentrat es manté constant i es pot considerar com a temps improductiu. Per aquest motiu, es pot considerar que aquest període es podria reduir obtenint aproximadament els mateixos valors de FC en un temps menor (26,31 % de reducció de temps).

### 5.11. Consum energètic (CE) i rendiment faràdic ( $\phi$ )

En les figures 38 i 39 es pot veure l'evolució del CE i el  $\phi$  instantani de l'experiment realitzat amb aigua real.

**Figura 38.** Evolució del CE de l'experiment amb aigua real.



**Figura 39.** Evolució del  $\phi$  de l'experiment amb aigua real.

L'explicació a l'evolució del CE instantani i rendiment faràdic s'explica mitjançant el perfil de concentració de sal mostrat anteriorment en la Figura 36. Les zones on la variació de concentració de sal és més ràpida tenen un menor CE i un major rendiment.

S'observa que el CE instantani és molt baix (entre 0,59 i 0,71 kWh/kg de sal) i es manté constant al llarg de la zona de l'experiment amb comportament estacionari. Aquests resultats es podrien explicar gràcies al fet que la mostra d'aigua real conté més ions i és més conductiva. Els valors de CE per a l'experiment equivalent realitzat amb aigua sintètica són entre 2 i 4 vegades superiors (entre 1,19 i 2,56 kWh/kg de sal, veure Taula 12). Per aquest motiu, el valor de CE total per l'experiment amb aigua sintètica (6,09 kW/kg de sal, veure Taula 15, és superior al de l'experiment amb aigua real (3,49 kW/kg de sal). Si l'experiment amb aigua real s'aturés en  $t = 280$  minuts (instant a partir del qual no s'aconsegueix un augment de concentració) s'aconseguiria un estalvi del 13,84 % del CE total, ja que el CE total = 3,01 kW/kg de sal en front dels 3,49 kW/kg de sal considerants inicialment. Aquest fet resulta molt interessant ja que el procés amb aigua real resultaria encara més eficient des del punt de vista energètic. També s'observa que aquests valors de CE instantanis són inferiors als obtinguts en altres experiències similars amb altres sals (2 a 5 kWh/kg  $\text{CuSO}_4$ ) (22).

Per al rendiment faràdic s'observen uns valors elevats i superiors al cas dels experiments amb aigua sintètica (aproximadament 58 %) i als obtinguts en altres experiències amb altres sals ( $\text{CuSO}_4$ ), amb valors compresos entre el 10 % i el 50 % (22).

El rendiment disminueixen lentament a mesura que avança l'experiment i la concentració de sal no augmenta tant ràpidament.

**Taula 15.** Comparació dels valors de CE i  $\phi$  mig per a l'experiment amb aigua real i el seu equivalent amb aigua sintètica.

MOSTRA	CE TOTAL EXPERIMENT
	(kW/kg sal)
Aigua real	3,49
Aigua sintètica	6,09

L'explicació a aquests resultats es podria trobar en el fet que al tractar-se d'aigua real amb més ions (veure Figura 34), la conductivitat de la dissolució és major i s'augmenta la transferència del corrent elèctric, afavorint el procés d'ED.





## 6. ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL

En aquest capítol s'analitza l'impacte ambiental del projecte realitzat, limitat als experiments en la planta d'ED i el conseqüent consum de recursos i generació de residus, així com les conseqüències que es podrien derivar de la seva implantació a escala industrial com a tècnica de recuperació i valorització de residus en l'àmbit de les EDARs.

### 6.1. Consum de recursos i generació de residus

Primerament cal considerar l'impacte ambiental resultant dels experiments realitzats durant el desenvolupament d'aquest projecte. En la Taula 16 es mostra el llistat de reactius usats i el tractament donat a les dissolucions generades. El sistema de gestió de residus de la universitat garanteix un correcte tractament d'aquests per tal de reduir l'impacte ambiental.

**Taula 16.** Llistat de reactius usats i tractament.

Reactiu	Riscos	Descripció	Volum generat	Tractament
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		Dissolució al 5 %	15 L	Solucions aquoses inorgàniques àcides sense metalls pesants
		Dissolució al 10 %	15 L	
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		Dissolució al 5 %	15 L	
		Dissolució al 10 %	15 L	
CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S		Dissolució al 0,03 M	40 L	Solucions aquoses inorgàniques bàsiques sense metalls pesants
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Dissolució al 4,5 mM	40 L	
NaHCO <sub>3</sub>		Dissolució al 0,8 mM	40 L	

El NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> és una substància que pot crear irritació amb el contacte amb els ulls, pell i vies respiratòries (50). Per això, es treballa amb guants i ulleres de laboratori, en les vitrines amb campanes extractores. Degut al perill que representa per al medi ambient, les dissolucions de nitrat d'amoni cal que siguin tractades correctament.

El NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> no és considerada com una substància perillosa (51). Tot i això, com en el cas del nitrat d'amoni, pot causar irritacions i pot contaminar lleugerament l'aigua, pel que el procediment a seguir serà el mateix.

L'àcid metanosulfònic és una substància irritant i corrosiva (52) segons l'ECHA (European Chemicals Agency). Addicionalment és considerat com a cancerigen pel NITE (Japan National Institute of Technology and Evaluation). Per aquest motiu, cal extremar les precaucions quan es manipula i es gestionen els residus.

El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i el  $\text{NaHCO}_3$  són classificades com a substàncies irritants pels ulls i les membranes mucoses, pel que cal utilitzar protecció ocular durant la manipulació, però no són perilloses ni tòxiques (53) (54).

## 6.2. Implantació industrial

L'objectiu del projecte es oferir una solució a un problema actual de gestió de residus i aconseguir que la indústria sigui més respectuosa amb el medi ambient i més sostenible.

La recuperació i valorització proposada de l'amoníac present en els corrents de regeneració de les zeolites usades en els tractaments terciaris de les EDARs permetria assolir un doble benefici. Primerament, s'eliminarà un residu que, altrament, s'hauria de tractar. La legislació estableix una concentració màxima de 15 o 20 mg N total/L segons el tipus i mida d'EDAR (3). A més a més, s'obtidria un producte amb valor afegit, els fertilitzants, alhora que es reduiria la dependència d'altres fertilitzants, es reduiria el consum de recursos naturals i es permetria que les EDARs tinguessin una altra font d'ingressos.

La seva aplicació en el camp mediambiental no representaria un consum de reactius químics. A més a més, les plantes d'ED es consideren tecnologies netes ja que el seu ús comporta una reducció de l'impacte ambiental de les tecnologies disponibles actualment. El seu ús només implicaria un consum elèctric, que es podria obtenir de la xarxa de distribució general o decantar-se per orígens més sostenibles com les fonts d'energia renovables.

Per tots els motius exposats es pot concloure que el desenvolupament d'aquest procés i la seva implantació a escala industrial resultaria beneficiós pel medi ambient.



## CONCLUSIONS

Els resultats obtinguts en el TFM permeten concloure que:

- El mètode de concentració de sals d'amoni amb ED és viable tècnicament i permet trobar una sortida per valoritzar l'amoni present en les aigües residuals.
- S'obtenen uns factors de concentració entre el 147 i el 205 %.
- S'han assolit valors de concentració final de sal (fins al 16,22 % en massa) aptes per a l'ús en la producció de fertilitzants líquids.
- L'anàlisi de la desviació estàndard de les repeticions dels experiments permet concloure que els resultats obtinguts amb fosfats i nitrats d'amoni són reproduïbles.
- Els resultats obtinguts amb fosfats i nitrats d'amoni amb aigua sintètica es poden considerar vàlids per al mateix cas amb aigua real.
- Els factors o variables amb efecte significatiu sobre el FC obtingut són, de major a menor significança, el tipus de sal usada, la interacció entre concentració i sal i el valor de concentració inicial.
- Els experiments amb fosfats són més llargs (fins 380 minuts) i amb un CE total major (fins 8,65 kW/kg sal) que els experiments amb nitrats (fins 90 minuts i 2,07 kW/kg sal).
- En el cas dels experiments amb aigua sintètica, els valors de CE instantanis i rendiment faràdic són similars als obtinguts en altres experiències amb diferents sals.
- Els valors de CE instantanis i rendiment faràdic obtinguts en els experiments amb aigua real són millors (menor CE i major rendiment) que els resultats obtinguts amb aigua sintètica i en altres experiències amb diferents sals.

De cara a futurs treballs seria important:

- Determinar la concentració màxima que es pot assolir mitjançant ED, treballant amb recirculació del corrent de concentrat, però alimentant el corrent de diluït a concentració constant (circuit en obert).

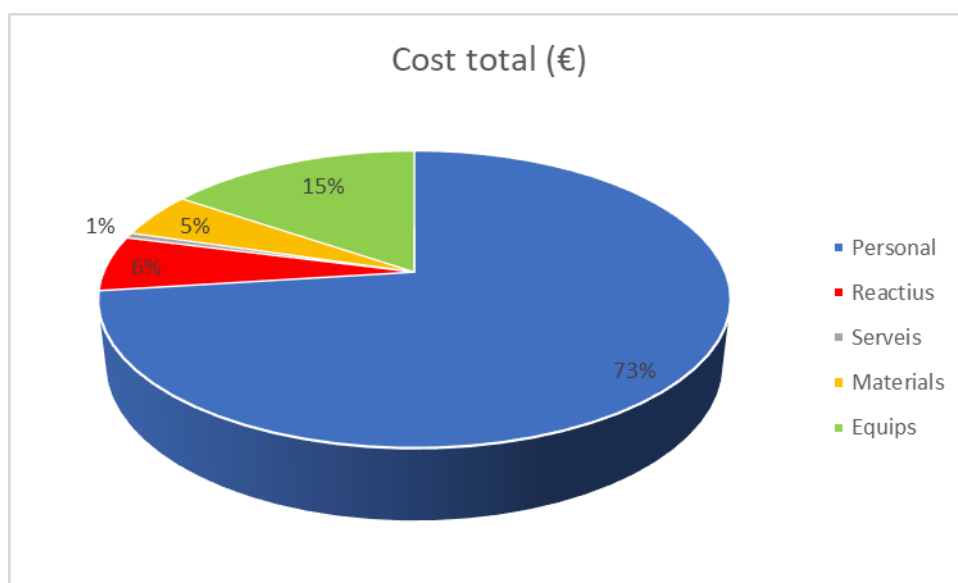


## ANÀLISI ECONÒMIC: COST DEL PROJECTE

Per a realitzar l'anàlisi econòmic del projecte es consideren els costos dels reactius utilitzats, els serveis i subministres, els materials de laboratori (fungibles), els equips i, finalment, els costos de personal. Tots els costos indicats ja inclouen el corresponent IVA. En la Taula 17 es mostra el resum dels costos. La seva repartició es pot observar en la Figura 40.

**Taula 17.** Resum dels costos totals del projecte, incloent l'IVA.

Concepte	Cost total (€)
Personal	12.073,56
Reactius	1.001,30
Serveis	107,82
Materials	817,28
Equips	2.557,00
Total	16.556,96



**Figura 40.** Distribució dels costos totals del projecte.

El cost total del projecte és d'aproximadament 16.500 € i s'observa que la partida més important és la dedicada als costos de personal, representant un 73 % del total. Això es deu al fet que el sou segons conveni dels professionals altament qualificats és elevat (38.231,33 € bruts anuals) i a que el cost dels equips (fins a 26.000,00 € per als cromatògraf iònic) es reparteix entre tots els projectes en els que

s'utilitza al llarg de la seva vida útil, representant només un percentatge final en el cost del projecte del 15 % del cost total.

Pel cas dels reactius, el nitrat d'amoni i el fosfat d'amoni han estat utilitzats per a preparar les dissolucions d'aigua sintètica, dels que s'han realitzat un total de 20 experiments, 10 amb nitrats i 10 amb fosfats, la meitat al 5 % en massa i l'altra al 10 % en massa. El cost total de reactius es manté controlat (6 % del cost total) ja que, tot i utilitzar una elevada quantitat d'algun d'ells, els reactius utilitzats són econòmics (entre 28,50 €/kg i 98,20 €/kg). Per a la preparació de l'eluent de la columna, es calcula el volum necessari per a analitzar les mostres de cada experiment considerant que es treballa a un cabal de 1 mL/min. Addicionalment, en l'experiment realitzat amb aigua real es van consumir 69 g de  $\text{H}_2\text{PO}_4$  per a corregir el pH de la dissolució. L'aigua destil·lada s'ha utilitzat en la preparació de les dissolucions a tractar i en la neteja de materials i equips, mentre que l'aigua milli-Q s'ha utilitzat per a l'última neteja (aclarit final) i en la dilució de les mostres. El preu dels reactius i de l'aigua s'obté de la pàgina de Sigma Aldrich. La Taula 18 mostra el cost de tots els reactius utilitzats.

**Taula 18.** Resum dels costos totals dels reactius utilitzats en el projecte.

Reactiu	Quantitat total	Unitats	Preu (€/kg)	Cost reactiu (€)
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	4,50	kg	60,50	272,25
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4,50	kg	98,20	441,90
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	18,90	g	68,00	1,29
$\text{NaHCO}_3$	2,68	g	28,50	0,08
$\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$	78,00	mL	35,30	2,75
$\text{H}_3\text{PO}_4$	69,00	g	44,00	3,04
$\text{H}_2\text{O}$ destil·lada	340,00	L	0,50	170,00
$\text{H}_2\text{O}$ mili-Q	110,00	L	1,00	110,00
Total				1.001,30

Per al consum dels serveis es considera el cost fix i variable de l'electricitat i de l'aigua de xarxa, utilitzant les tarifes vigents en el moment de la redacció (Taula 19) (55)(56). El consum elèctric considerat correspon a la il·luminació necessària. El consum elèctric dels equips, que funcionen puntualment, és molt inferior al consum degut a la il·luminació, pel que s'aproxima el valor de consum total al del consum per la il·luminació. Pel consum elèctric s'han considerat les tarifes amb discriminació horària adreçades a indústries petites amb un consum inferior a 450 kW. S'assumeix que el laboratori està en un complex universitari en el qual el consum elèctric és elevat i es contracten tarifes més avantatjoses per a l'usuari (56). Per al consum d'aigua de xarxa també s'ha utilitzat com a referència les tarifes per a subministraments comercials i industrials vigents l'any 2018 (55). L'aigua de xarxa s'ha

utilitzat per a la primera neteja del material de laboratori. El cost total de serveis representa un escàs 1 % del cost total del projecte.

**Taula 19.** Resum dels costos totals dels serveis utilitzats en el projecte (55)(56).

	Consum	Unitats	Preu	Unitats	Preu fix (€)	Cost total (€)
Electricitat	480	kWh	0,10	€/kWh	18,87	94,74
H <sub>2</sub> O	700	L	0,15	€/m <sup>3</sup>	17,31	17,42
Total						112,16

En el càlcul del cost d'equips (Taula 20) es considera una vida útil de 10 anys (en els quals es pot amortitzar la inversió) i un ús de 0,5 anys, ja que els equips no es van utilitzar durant totes les fases del projecte. Altres equips d'ús comú en el laboratori (balança de precisió, agitador magnètic...) no s'inclouen ja que, degut al seu elevat ús, ja es consideren amortitzats. El preu de les micropipetes s'ha obtingut de la pàgina de Sigma Aldrich (57).

**Taula 20.** Resum dels costos d'equips del projecte.

	Cost total (€/unitat)	Vida útil (anys)	Ús (anys)	Cost (€)
Mòdul d'ED (PCCell)	1.950,00	10,00	0,50	97,50
Font d'alimentació	6.910,00	10,00	0,50	345,50
Control i software	16.280,00	10,00	0,50	814,00
Cromatògraf iònic	26.000,00	10,00	0,50	1.300,00
Micropipeta automàtica (0,5 - 5 mL)	245,00	5,00	0,50	24,50
Micropipeta automàtica de (0,1 - 1 mL)	219,00	5,00	0,50	21,90
Total				2.557,00

En el cost de materials (Taula 21) es considera tot el material fungible i el que té una vida útil curta. Aquest representa un 5 % del cost total del projecte.

**Taula 21.** Resum dels costos de materials del projecte.

Material	Preu unitari (€/u)	Unitats utilitzades	Cost (€)
MC PCCell	14,40	5,00	72
MA PCCell	14,40	6,00	86
MC FUJIFILM	0,00	5,00	0*
MA FUJIFILM	0,00	6,00	0*
Spacers i end spacers	14,00	10,00	140

Filtres de la planta pilot d'ED	6,50	4,00	26
Puntes de micropipetes (0,1-1 mL)	0,02	200,00	4
Puntes de micropipetes (0,5-5 mL)	0,08	200,00	16
Matràs aforat de 3 L	47,37	3,00	142
Matràs aforat de 2 L	37,47	2,00	75
Vas de precipitats de 1 L	4,46	2,00	9
Vas de precipitats de 250 mL	3,89	4,00	16
Tubs de vidre	0,34	60,00	20
Recipients de plàstic per guardar mostres (25 mL)	0,12	200,00	24
Gradeta	15,50	2,00	31
Vials CI	0,80	60,00	48
Xeringues de plàstic	0,66	80,00	53
Guants	0,22	100,00	22
Parafilm (5 cm d'ample)	33,15	1,00	33
<b>Total</b>			<b>817</b>

\*Les mostres de FUJIFILM (membranes en fase de desenvolupament) van ser donades per la empresa. El seu preu s'estima comparable al de les PCCELL. Les dades s'obtenen de la pàgina de Sigma Aldrich (57), FisherBrand (58) i PCCell (4).

En les hores de personal es consideren les hores de treball al laboratori, de redacció i revisió de la memòria per part de l'estudiant, de les coordinadores i el tutor. Per al treball al laboratori s'han dividit les hores totals de dedicació entre les tasques de coordinació i planificació (considerades en la categoria laboral del grup 7) i les de realització d'experiments, preparació de dissolucions i anàlisi de mostres, ús, neteja i manteniment d'equips (grup 4). Els grups professionals i el seu sou brut anual s'obtenen del BOE del dimecres 19/09/2015 corresponent al XVIII conveni col·lectiu general del sector de la indústria química (59). La Taula 22 mostra el desglossament de la dedicació i del cost de personal.

**Taula 22.** Resum dels costos totals de personal del projecte.

	<b>Dedicació setmanal (h/setmana)</b>	<b>Duració total del projecte (setmanes)</b>	<b>Grup professional</b>	<b>Sou brut anual (€/any)</b>	<b>Cost total (€)</b>
Treball al laboratori	3	48	7	30.152,26 €	1.486,96 €
Treball al laboratori	9	48	4	18.610,75 €	2.753,37 €
Redacció i revisió de la memòria	12	48	7	30.152,26 €	5.947,84 €
Revisió i coordinació	3	48	8	38.231,33 €	1.885,38 €
<b>Total</b>					<b>12.073,56 €</b>

## BIBLIOGRAFIA

1. Licon Bernal, E.E. et al. Trace ammonium removal by liquid-liquid membrane contactors as water polishing step of water electrolysis for hydrogen production from a wastewater treatment plant effluent. A: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2016, Vol. 91, núm. 12, p. 2983-2993. ISSN 10974660. DOI 10.1002/jctb.4923.
2. Licon Bernal, E.E. et al. Valorization of ammonia concentrates from treated urban wastewater using liquid-liquid membrane contactors. A: *Chemical Engineering Journal* [en línia]. Elsevier B.V., 2016, Vol. 302, p. 641-649. ISSN 13858947. DOI 10.1016/j.cej.2016.05.094. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.094>.
3. Ministeri de Medi Ambient i Medi Rural i Marí. *Directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. Manual de interpretación y elaboración de informes* [en línia]. 1991. 1991. Disponible a: [http://www.magrama.gob.es/ca/agua/publicaciones/03\\_Manual\\_Directiva\\_91\\_271\\_CEE\\_tcm8-28959.pdf](http://www.magrama.gob.es/ca/agua/publicaciones/03_Manual_Directiva_91_271_CEE_tcm8-28959.pdf).
4. Electrodialysis Cell PCCell ED 64004. A: [en línia]. [Consulta: 9 abril 2018]. Disponible a: <http://www.pccell.de/pccell/ed644.htm>.
5. Torres López, A.L. i Capdevila, I. Medi ambient i tecnologia : guia ambiental de la UPC. A: [en línia]. Edicions UPC, 1998, [Consulta: 12 octubre 2017]. Disponible a: <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.3/36198>.
6. Sutton, M.A. et al. *The European nitrogen assessment : sources, effects, and policy perspectives* [en línia]. ISBN 1107006120. [Consulta: 12 octubre 2017]. Disponible a: [https://books.google.es/books/about/The\\_European\\_Nitrogen\\_Assessment.html?id=IRk8ngEACAAJ&source=kp\\_cover&redir\\_esc=y](https://books.google.es/books/about/The_European_Nitrogen_Assessment.html?id=IRk8ngEACAAJ&source=kp_cover&redir_esc=y).
7. Àrea d'Espais Naturals de la Diputació de Barcelona i el Grup de recerca F.E.M. (Freshwater Ecology and Management) de la Universitat de Barcelona. Qualitat Ecològica dels rius de la província de Barcelona. A: [en línia]. [Consulta: 14 octubre 2017]. Disponible a: <http://www.ub.edu/barcelonarius/web/index.php>.
8. Zeolites-applications. A: [en línia]. [Consulta: 9 abril 2018]. Disponible a: <https://www.lenntech.com/library/media-filtration/zeolites-applications.htm>.
9. Zeolite structure and types - Lenntech. A: [en línia]. [Consulta: 9 abril 2018]. Disponible a: <https://www.lenntech.pl/zeolites-structure-types.htm>.
10. Sprynskyy, M. et al. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. A: *Journal of Colloid and Interface Science* [en línia]. Academic Press, 2005, Vol. 284, núm. 2, p. 408-415. ISSN 0021-9797. DOI 10.1016/J.JCIS.2004.10.058. [Consulta: 14 octubre 2017]. Disponible a: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704010884>.
11. Demir, A. et al. Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. A: *Water SA*. 2002, Vol. 28, núm. 3, p. 329-335. ISSN 03784738. DOI 10.4314/wsa.v28i3.4903.
12. Alshameri, A. et al. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics. A: *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* [en línia]. Elsevier, 2014, Vol. 45, núm. 2, p. 554-564. ISSN 1876-1070.

DOI 10.1016/J.JTICE.2013.05.008. [Consulta: 14 octubre 2017]. Disponible a: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107013001168>.

13. Huang, H. et al. Removal of ammonium from swine wastewater by zeolite combined with chlorination for regeneration. A: *Journal of Environmental Management* [en línea]. Academic Press, 2015, Vol. 160, p. 333-341. ISSN 0301-4797. DOI 10.1016/J.JENVMAN.2015.06.039. [Consulta: 14 octubre 2017]. Disponible a: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715301316>.

14. Li, M. et al. Simultaneous regeneration of zeolites and removal of ammonia using an electrochemical method. A: *Microporous and Mesoporous Materials* [en línea]. Elsevier, 2010, Vol. 127, núm. 3, p. 161-166. ISSN 1387-1811. DOI 10.1016/J.MICROMESO.2009.07.009. [Consulta: 14 octubre 2017]. Disponible a: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181109003357>.

15. AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS. Manual on fertilizer statistics FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS Rome, 1991. A: *Manual on fertilizer statistics* [en línea]. 1991, [Consulta: 13 octubre 2017]. Disponible a: [http://www.fao.org/fileadmin/templates/ess/ess\\_test\\_folder/Publications/ManualFertilizers.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/ess/ess_test_folder/Publications/ManualFertilizers.pdf).

16. Havlin, J. *Soil fertility and fertilizers : an introduction to nutrient management* [en línea]. Pearson, 2014. ISBN 013503373X. [Consulta: 14 octubre 2017]. Disponible a: [https://books.google.es/books/about/Soil\\_Fertility\\_and\\_Fertilizers.html?id=2aNONAEACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.es/books/about/Soil_Fertility_and_Fertilizers.html?id=2aNONAEACAAJ&redir_esc=y).

17. Ashrafizadeh, S.N. i Khorasani, Z. Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors. A: *Chemical Engineering Journal* [en línea]. 2010, Vol. 162, núm. 1, p. 242-249. ISSN 13858947. DOI 10.1016/j.cej.2010.05.036. [Consulta: 13 octubre 2017]. Disponible a: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710004754>.

18. Alcaraz Segura, A. Ammonium removal from wastewater by liquid-liquid membrane contactors. A: . 2012, núm. December.

19. Mandowara, A. i Bhattacharya, P.K. Simulation studies of ammonia removal from water in a membrane contactor under liquid-liquid extraction mode. A: *Journal of Environmental Management* [en línea]. Elsevier Ltd, 2011, Vol. 92, núm. 1, p. 121-130. ISSN 03014797. DOI 10.1016/j.jenvman.2010.08.015. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.015>.

20. Schweitzer, P.A. *Handbook of separation techniques for chemical engineers* [en línea]. McGraw-Hill, 1979. ISBN 007055790X. [Consulta: 12 octubre 2017]. Disponible a: [https://books.google.es/books/about/Handbook\\_of\\_separation\\_techniques\\_for\\_ch.html?id=qzVHAQAIAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.es/books/about/Handbook_of_separation_techniques_for_ch.html?id=qzVHAQAIAAJ&redir_esc=y).

21. Martínez Martínez, P. Optimización de la planta de Electrodíálisis reversible de Heineken España S.A. A: [en línea]. 2013, [Consulta: 12 octubre 2017]. Disponible a: <http://riunet.upv.es/handle/10251/27224>.

22. Andrea Catalina Laiseca García. SEPARACIÓN DE COBRE, ZINC Y ARSÉNICO EN EFLUENTES ÁCIDOS POR MEDIO DE ELECTRODIÁLISIS. A: . 2017,

23. Valero, F., Barceló, A. i Arbós, R. Electrodialysis Technology. Theory and Applications. A: [en línea]. [Consulta: 12 octubre 2017]. Disponible a: <http://cdn.intechweb.org/pdfs/13751.pdf>.

24. Resch, C. et al. Enhancement options for the utilisation of nitrogen rich animal by-products in anaerobic digestion. A: *Bioresource Technology* [en línea]. Elsevier, 2011, Vol. 102, núm. 3, p. 2503-2510. ISSN 0960-8524. DOI 10.1016/J.BIORTECH.2010.11.044. [Consulta: 18 desembre 2017]. Disponible a: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410018468?via%3Dihub>.



25. Liu, B. et al. Air stripping process for ammonia recovery from source-separated urine: modeling and optimization. A: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [en línia]. Wiley-Blackwell, 2015, Vol. 90, núm. 12, p. 2208-2217. ISSN 02682575. DOI 10.1002/jctb.4535. [Consulta: 9 abril 2018]. Disponible a: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.4535>.
26. Wirthensohn, T. et al. Ammonium removal from anaerobic digester effluent by ion exchange. A: *Water Science and Technology* [en línia]. 2009, Vol. 60, núm. 1, p. 201 LP-210. Disponible a: <http://wst.iwaponline.com/content/60/1/201.abstract>.
27. Doyle, J.D. i Parsons, S.A. Struvite formation, control and recovery. A: *Water Research* [en línia]. Pergamon, 2002, Vol. 36, núm. 16, p. 3925-3940. ISSN 0043-1354. DOI 10.1016/S0043-1354(02)00126-4. [Consulta: 18 desembre 2017]. Disponible a: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402001264?via%3Dihub>.
28. Rothrock, M.J., Szögi, A.A. i Vanotti, M.B. Recovery of ammonia from poultry litter using flat gas permeable membranes. A: *Waste Management* [en línia]. Pergamon, 2013, Vol. 33, núm. 6, p. 1531-1538. ISSN 0956-053X. DOI 10.1016/J.WASMAN.2013.03.011. [Consulta: 18 desembre 2017]. Disponible a: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1300127X?via%3Dihub>.
29. Wäeger-Baumann, F. i Fuchs, W. The Application of Membrane Contactors for the Removal of Ammonium from Anaerobic Digester Effluent. A: *Separation Science and Technology* [en línia]. Taylor & Francis, 2012, Vol. 47, núm. 10, p. 1436-1442. ISSN 0149-6395. DOI 10.1080/01496395.2011.653468. Disponible a: <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.653468>.
30. Licon, E. et al. Ammonium removal by liquid-liquid membrane contactors in water purification process for hydrogen production. A: *Desalination and Water Treatment*. 2015, Vol. 56, núm. 13. ISSN 19443986. DOI 10.1080/19443994.2014.974216.
31. Jorgensen, T. i Weatherley, L. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. A: *Water Research* [en línia]. Pergamon, 2003, Vol. 37, núm. 8, p. 1723-1728. ISSN 0043-1354. DOI 10.1016/S0043-1354(02)00571-7. [Consulta: 18 desembre 2017]. Disponible a: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402005717?via%3Dihub>.
32. Sancho, I. et al. Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow fibre membrane contactors. A: *Science of the Total Environment*. 2017, Vol. 584-585, p. 244-251. ISSN 18791026. DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.01.123.
33. Carulla, D. *Valorización de amonio de aguas residuales urbanas como fertilizante líquido utilizando contactores de membrana de fibra hueca*. Barcelona: ETSEIB, UPC, 2016.
34. Ippersiel, D. et al. Nitrogen potential recovery and concentration of ammonia from swine manure using electrodialysis coupled with air stripping. A: *Journal of Environmental Management* [en línia]. 2012, Vol. 95, p. S165-S169. ISSN 03014797. DOI 10.1016/j.jenvman.2011.05.026. [Consulta: 4 febrer 2018]. Disponible a: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21658837>.
35. Mondor, M. et al. Use of electrodialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure. A: [en línia]. DOI 10.1016/j.biortech.2006.12.039. [Consulta: 4 febrer 2018]. Disponible a: <http://www.prairieswine.com/pdf/3195.pdf>.
36. Xiaolin et al. Simultaneous recovery of ammonium and phosphorus via the integration of electrodialysis with struvite reactor. A: *Journal of Membrane Science*. 2015, Vol. 490. ISSN 18733123. DOI 10.1016/j.memsci.2015.04.034.
37. Koter, S. et al. Batch electrodialysis of ammonium nitrate and sulfate solutions. A: *Journal of Membrane Science*. 2015, Vol. 496, p. 219-228. ISSN 18733123. DOI 10.1016/j.memsci.2015.08.064.

38. Tran, A.T.K. et al. Phosphate pre-concentration from municipal wastewater by electrodialysis: Effect of competing components. A: *Separation and Purification Technology*. 2015, Vol. 141. ISSN 13835866. DOI 10.1016/j.seppur.2014.11.017.
39. *CROMATOGRÀFIA IÓNICA Fundamentos de la técnica* [en línia]. [Consulta: 12 octubre 2017]. Disponible a: <https://ssyf.ua.es/en/formacion/documentos/cursos-programados/2014/tecnicas-espectroscopicas/fundamentos-de-la-tecnica.pdf>.
40. Weiss, J. i Weiss, J. *Handbook of ion chromatography* [en línia]. Wiley-VCH, 2004. ISBN 3527287019. [Consulta: 12 octubre 2017]. Disponible a: [https://serc.carleton.edu/microbelife/research\\_methods/biogeochemical/ic.html](https://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/biogeochemical/ic.html).
41. Ferré, J. *EL DISSENY FACTORIAL COMPLET 2 k*. Universitat Rovira i Virgili (Tarragona), 2014.
42. Box, G.E.P., Hunter, J.S. i Hunter, W.G. *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery*. Wiley-Interscience, 2005. ISBN 0471718130.
43. Grimas Cintas, P. Planificació d'experiments i tractament estadístic de dades Diseño de experimentos 1. A: *Planificació d'experiments i tractament estadístic de dades Diseño de experimentos 1*. Barcelona: 2017.
44. ChemEd DL Application: Models 360, Nitrate Ion NO<sub>3</sub>(-). A: [en línia]. [Consulta: 14 abril 2018]. Disponible a: <http://www.chemeddl.org/resources/models360/models.php?pubchem=943>.
45. ChemEd DL Application: Models 360, Dihydrogen phosphate H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(-). A: [en línia]. [Consulta: 14 abril 2018]. Disponible a: <http://wiki.chemeddl.org/resources/models360/models.php?pubchem=1003>.
46. File:2-dihydrogenphosphate-3D-balls.png - Wikimedia Commons. A: [en línia]. [Consulta: 14 abril 2018]. Disponible a: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:2-dihydrogenphosphate-3D-balls.png>.
47. File:Nitrate-ion.png - Wikimedia Commons. A: [en línia]. [Consulta: 14 abril 2018]. Disponible a: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nitrate-ion.png>.
48. Elementos químicos ordenados por su radio atómico. A: [en línia]. [Consulta: 14 abril 2018]. Disponible a: <https://www.lenntech.es/tabla-peiodica/radio-atomico.htm>.
49. Williams, A.F. (Alan F. *A theoretical approach to inorganic chemistry* [en línia]. Springer-Verlag, 1979. ISBN 9783642671173. [Consulta: 14 abril 2018]. Disponible a: <https://books.google.es/books?id=d03uCAAQAQBAJ&pg=PA168&lpg=PA168&dq=shannon+prewitt+ionic+radii+PO43-+ion&source=bl&ots=XV0dqwXJFF&sig=IS9G8YgLV65PSieL8rqOh4TL3os&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEw ilvdDxurnaAhXluRQKHSIIBJcQ6AEIUDAF#v=onepage&q=shannon prewitt ionic r>.
50. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Fichas in1. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Fichas internacionales de Seguridad Química. A: [en línia]. 2016, Vol. NITRATO DE, p. 2. Disponible a: <http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vg>. A: [en línia]. 2016, Vol. NITRATO DE, p. 2. Disponible a: <http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnextoid=4458908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD&do=Terminos&letraSel=A>.
51. Identification, C. Material Safety Data Sheet Ammonium phosphate dibasic MSDS. A: -. 2005, p. 1-5.
52. METHANESULFONIC ACID | CH<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S - PubChem. A: [en línia]. [Consulta: 20 desembre 2017].

Disponible a: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methanesulfonic\\_acid#section=GHS-Classification&fullscreen=true](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methanesulfonic_acid#section=GHS-Classification&fullscreen=true).

53. Ag, B.B.M. i Ag, B.B.M. SECCIÓN 1 : Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa Departamento responsable SECCIÓN 2 : Identificación de los peligros. A: . 2013, Vol. 2006, núm. 1907, p. 1-9.

54. Pontificia Univesidad Javeriana. BICARBONATO DE SODIO (NaHCO<sub>3</sub>). A: [en línia]. 2014, p. 1-6. Disponible a: <http://portales.puj.edu.co/doc-quimica/fds-labqca-dianahermith/NaHCO3.pdf>.

55. Servei, T.D.E.L. La factura de l'â€™ aigua per a subministraments comercials / industrials any 2018 La factura de l'â€™ aigua per a subministraments comercials / industrials. A: . 2018, Vol. 710, p. 2-3.

56. Plan Negocio a Medida - Gas Natural Fenosa - Empresas. A: [en línia]. [Consulta: 9 abril 2018]. Disponible a: [https://www.gasnaturalfenosa.es/empresas/electricidad\\_o\\_gas/contratar\\_electricidad\\_o\\_gas/planeas\\_a\\_medida/plan\\_negocio\\_a\\_medida](https://www.gasnaturalfenosa.es/empresas/electricidad_o_gas/contratar_electricidad_o_gas/planeas_a_medida/plan_negocio_a_medida).

57. Spain | Sigma-Aldrich. A: [en línia]. [Consulta: 9 abril 2018]. Disponible a: <https://www.sigmaaldrich.com/spain.html>.

58. Fisherbrand. A: [en línia]. [Consulta: 9 abril 2018]. Disponible a: <https://www.fishersci.es/es/es/brands/IG96MH73/fisherbrand.html>.

59. Educación, M.D.E. i Deporte, C.Y. Boletín oficial del estado. A: *BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO Miércoles 19 de julio de 2014 Sec. de julio de 2014 Sec.* 2014, p. 60502-60511.

## ANNEX A

### 1. MUNTATGE DE LA CEL·LA D'ELECTRODIÀLISIS

1. Cal separar els dos elèctrodes.
2. El càtode es col·loca recolzat cara enlaire damunt la taula. L'ànode es retira i es torna a unir quan totes les membranes i separadors ja han estat estan col·locats.
3. Es col·loquen les membranes i separadors seguint l'ordre de l'esquema, alternant les MA i les MC tot intercalant els separadors.
4. El muntatge d'aquest experiment està format per 5 MC, 6 MA, 10 separadors i 2 separadors pels elèctrodes (end spacers, 1 per cada elèctrode). Les membranes estan guardades en bosses amb una solució de NaCl 0,1 M i no poden quedar seques. Durant el procés de col·locació cal assegurar que tot el muntatge estigui humit.
5. Els separadors dels elèctrodes es col·loquen sense importar l'orientació.
6. La resta de separadors tenen dues orientacions diferents possibles que són les que permeten generar els dos corrents diferenciats del concentrat i de diluït.
7. El primer a col·locar és un separador d'elèctrode (end spacer) damunt del càtode.
8. Tot seguit, una membrana anòdica.
9. A continuació, un separador per corrent de concentrat.
10. Després, una membrana catòdica.
11. Seguidament, un separador per corrent de diluït.
12. Repetir les etapes fins acabar.
13. Cal tancar la cel·la unint el càtode amb l'ànode utilitzant cargols.
14. La força de fixació dels cargols ha de ser de 6 N·m. S'utilitza un dinamòmetre i cal collar-los seguint un ordre en creu, incrementant la força progressivament a 2, 4 i 6 N·m.
15. Cal ubicar la cel·la d'electrodiàlisis damunt la planta i cal connectar els tubs de plàstic dels diferents corrents assegurant que les juntes d'unió estan correctament orientades i les rosques ben fixades.

### 2. DESMUNTATGE DE LA CEL·LA D'ELECTRODIÀLISIS

1. Un cop ja s'han netejat els circuits, cal desmuntar la cel·la d'electrodiàlisis.
2. Primer s'han desconnectar els tub dels diferents circuits.
3. Es col·loca la cel·la damunt la taula de treball amb l'ànode a la part superior.
4. Es separen els dos elèctrodes, utilitzant una clau anglesa.
5. Cal guardar les membranes (MC i MA), els separadors i els separadors dels elèctrodes dins de bosses diferents (etiquetades) amb una solució de NaCl (25 % en massa per les PCell i 0,1 M per les FUJIFILM).

### 3. POSADA EN FUNCIONAMENT DE LA PLANTA D'ELECTRODIÀLISIS

1. Cada circuit disposa d'un filtre. A l'inici de cada experiment cal comprovar quin és el seu estat d'embrutiment i netejar-lo amb  $\text{HNO}_3$  (68 - 70 %) o canviar-lo si és necessari.
2. Cal donar corrent tot engegat l'interruptor de "MAIN SWITCH".

3. Connectar el dispositiu electrònic a la planta mitjançant un connector USB per a la transferència de dades.
4. S'ha de crear una carpeta nova per a l'enregistrament de les dades de cada experiment.
5. Iniciar el programa de control de la planta.
6. En la pestanya de "DATA ACQUISITION", indicar la ruta a la carpeta que hem creat ("SELECT LOG FILE NAME").
7. Podem canviar el temps de mostreig (recomanat en minuts) i la freqüència.
8. Començar l'enregistrament de dades amb "START DATA ACQUISITION".
9. Cal iniciar la circulació de la dissolució engegant les bombes en la pestanya de "ED VIEW" opció "PUMPS ON" i seguidament engegar manualment les bombes (una per cada corrent).
10. Regular les bombes per ajustar els cabals a:
11. Elèctrode: Entre 100 i 150 L/h, cabal màxim de 75 L/h per elèctrode.
12. Concentrat i diluït entre 20 i 40 L/h, cabal màxim entre 4 i 8 L/h per parell de membranes.
13. S'ha de comprovar que la pressió llegida als manòmetres no supera els 0,5 bar.
14. Cal assegurar que no hi ha bombolles d'aire en tubs d'aspiració.
15. Quan els corrents han estat en circulació uns 2 minuts es pot prendre la primera mostra, que es guarda i s'etiqueta en pots de plàstic. Cal anotar el volum inicial i final de cada corrent en cada presa de mostres. Les mostres s'han de prendre en temps espaiats i que permetin la comparació amb tots els experiments realitzats.
16. S'han d'anotar les dades del procés (Volums, conductivitats, temperatures, U, I i pH) en cada instant de presa de mostres.
17. Un cop s'ha pres la mostra inicial cal iniciar el procés d'electrodiàlisis. Per això cal aplicar un corrent. El generador de corrent s'ha de connectar a la cel·la mitjançant dos cables.
18. El generador s'engega a través del programa de control, "POWER SUPPLY ON".
19. S'ha d'indicar el voltatge i la intensitat a aplicar.
20.  $U_{\max} = 7V$  (1 V per parell de membranes i 1 per cada elèctrode).
21.  $I_{\max} = 5A$  (limitació generador).
22. Per que les modificacions tinguin efecte cal indicar-ho al programa de control, "APPLY SETTINGS".
23. Finalment, el procés s'inicia amb "START ED RUN".
24. A partir d'aquest moment es prenen mostres al temps establerts.

#### 4. ATURADA DE LA PLANTA PILOT D'ELECTRODIÀLISIS

Quan la conductivitat del corrent de diluït és inferior a 1 mS/cm cal aturar el procés.

1. Al programa de control, "ED VIEW", "POWER SUPPLY OFF".
2. Apagar les bombes manualment i al programa, "ED VIEW", "PUMPS OFF".
3. Aturar l'enregistrament de dades al programa, "DATA LOGGING", "STOP DATA ACQUISITION".
4. Finalitzar el programa, "DATA LOGGING", "QUIT PROGRAM".
5. Apagar la planta a través de l'interruptor de "MAIN SWITCH".